

XXVIII
МЕЖДУНАРОДНАЯ
ЧУГАЕВСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
ПО КООРДИНАЦИОННОЙ ХИМИИ

20
21

ТУАПСЕ
03.10-08.10



СБОРНИК
ТЕЗИСОВ



ISBN 978-5-6045474-2-7



9 785604 547427

© ООО "МЕСОЛ", 2021

ПРИ ТЕХНИЧЕСКОЙ ПОДДЕРЖКЕ



ПРОФЕССИОНАЛЬНЫЙ ОПЕРАТОР КОНГРЕССОВ
WWW.MESOL.RU



XXVIII
МЕЖДУНАРОДНАЯ
ЧУГАЕВСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
ПО КООРДИНАЦИОННОЙ ХИМИИ

СБОРНИК ТЕЗИСОВ

*XXVIII Международная Чугаевская конференция
по координационной химии*

*XVIII Международная конференция
«Спектроскопия координационных соединений»*

*V Молодежная школа-конференция
«Физико-химические методы в химии
координационных соединений»*

03 - 08 октября 2021 года,
Туапсе, Ольгинка, Краснодарский край, Россия



XXVIII
МЕЖДУНАРОДНАЯ
ЧУГАЕВСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
ПО КООРДИНАЦИОННОЙ ХИМИИ

XXVIII Международная Чугаевская конференция по координационной химии является одним из наиболее крупных и авторитетных специализированных отечественных научных химических форумов. Инициаторами проведения Чугаевских конференций были выдающиеся российские химики академики И.И. Черняев и А.А. Гринберг.

Цель международных Чугаевских конференций – обмен информацией между учеными различных научных центров о результатах фундаментальных исследований в области координационной химии, металлокомплексного катализа, физической химии координационных соединений и химии материалов, а также стимулирование прикладных работ в перечисленных областях химической науки. Наряду со сложнейшими фундаментальными вопросами на конференции обсуждаются практически значимые темы, в том числе создание новых катализаторов органических реакций и разработку новых конструктивных материалов, включая наноматериалы. Эту конференцию всегда отличали высокий научный уровень, актуальность обсуждаемых проблем, благоприятная атмосфера, участие в ней крупнейших российских и зарубежных ученых.

В 2021 г. Конференция будет включать следующие секции: «Теоретические аспекты химии координационных соединений», «Строение и свойства координационных соединений», «Методы синтеза координационных соединений», «Механизмы и интермедиаты реакций комплексообразования», «Реакции лигандов во внутренней сфере комплексов металлов», «Металлокомплексный катализ», «Бионеорганическая и супрамолекулярная химия», «Практические приложения координационных соединений», которые охватывают важнейшие области координационной химии.

Организационный и программный комитеты представлены ведущими российскими учеными-химиками, основавшими ряд новых научных направлений, реализуемых крупнейшими научными школами России. В числе членов международного комитета конференции - видные представители наиболее значимых зарубежных научных организаций.

Важным аспектом работы Чугаевской конференции в 2021 г. станет проведение XVIII Международной конференции «Спектроскопия координационных соединений» и V Молодежной школы-конференции «Физико-химические методы в химии координационных соединений», целью которых является ознакомление молодых исследователей- студентов, аспирантов и молодых научных сотрудников с методами исследования координационных соединений, а также сопряженных процессов и равновесий.

Основными организаторами является Российская академия наук, Научный совет по неорганической химии РАН, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, Российский научный фонд, Министерство высшего образования и науки, а также Российское химическое общество им. Д.И. Менделеева. Теснейшее сотрудничество в проведении конференции в 2021 г. оказывает один из крупнейших вузов на Юге России - Кубанский государственный университет. КубГУ – вуз с богатейшей историей, устоявшимися традициями и общепризнанными достижениями. Его высокий статус, подтвержденный многочисленными наградами, его сформировавшийся имидж ведущего центра образования, науки и культуры Кубани снискали вузу славу и признание не только в России, но и за рубежом.

Таким образом, проведение XXVIII Международной Чугаевской конференции по координационной химии является одним из важнейших и наиболее крупных специализированных научных мероприятий, проводимых в Год науки и технологии в России.



**XXVIII Международная Чугаевская конференция
по координационной химии**

**V Молодежная школа-конференция
«Физико-химические методы в химии координационных соединений»**

ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ	10
УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ	
XXVIII Международная Чугаевская конференция по Координационной химии	37
V Молодежная школа-конференция «Физико-химические методы в химии координационных соединений».....	152
ПОСТЕРНЫЕ ДОКЛАДЫ.....	225
ЗАОЧНЫЕ ДОКЛАДЫ.....	331

Сборник тезисов

**XVIII Международной конференции
«Спектроскопия координационных соединений»**

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ПОЛУЧЕНИЯ СУПРА-И НАНОСИСТЕМ.....	472
МЕТОДЫ ОПТИЧЕСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ И КВАНТОВОЙ ХИМИИ В ИССЛЕДОВАНИИ КС	484
СИНТЕЗ, СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ	498
ФОТОХИМИЯ И ЛЮМИНЕ СЦЕНЦИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ.....	522
ЯМР И ЭПР СПЕКТРОСКОПИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ	545

Milli-Q®

MERCK

Lab Water Solutions

СИСТЕМЫ ОЧИСТКИ ВОДЫ Milli-Q®

Основные преимущества:

- высокое качество
- удобство пользования
- надёжность
- прогнозируемая замена расходных материалов
- высокий КПД обратного осмоса
- сертификаты калибровки на все датчики и мониторы
- доступность
- со склада в Москве



Системы получения сверхчистой воды
(тип I)

Milli-Q® IQ 7000
Milli-Q® Reference
Super-Q®
Simplicity®

Системы получения сверхчистой воды
(тип II)

RiOs-Di
Elix® Advantage, Elix® Essential
Milli-Q® HX 7000, Milli-Q HX 7000 SD
(высокопроизводительные системы до
9000 л/день)

Системы получения сверхчистой воды
(тип III)

RiOs™ Essential
Milli-Q® HR 7000

Комбинированные системы очистки воды
Milli-Q® Direct 8/16
Milli-Q® IQ 7003/5/10/15



Все для Вашей лаборатории

andresyuk@gmail.com

+7 (495) 151-01-50
www.galachem.ru

- **ИМПОРТНЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКТИВЫ**
- **ОСОБО ЧИСТЫЕ ВЕЩЕСТВА**
- **РАСТВОРИТЕЛИ**
- **АНАЛИТИЧЕСКИЕ СТАНДАРТЫ**
- **РАСТВОРИТЕЛИ ДЛЯ ЯМР**
- **СО СКЛАДА В МОСКВЕ И ПОД ЗАКАЗ**

MERCK

Sigma-Aldrich®

Lab & Production Materials

TH. GEYER
ESTABLISHED 1848 1994



CARLO ERBA

Supelco®
Analytical Products

SAFC®
Pharma & Biopharma Raw
Material Solutions

chemPUR
The Partner for Chem & Phys

fluorochem

Alfa Aesar

abcr

AmBeed

**CHEM
IMPEX**

Toronto Research Chemicals
products for innovative research



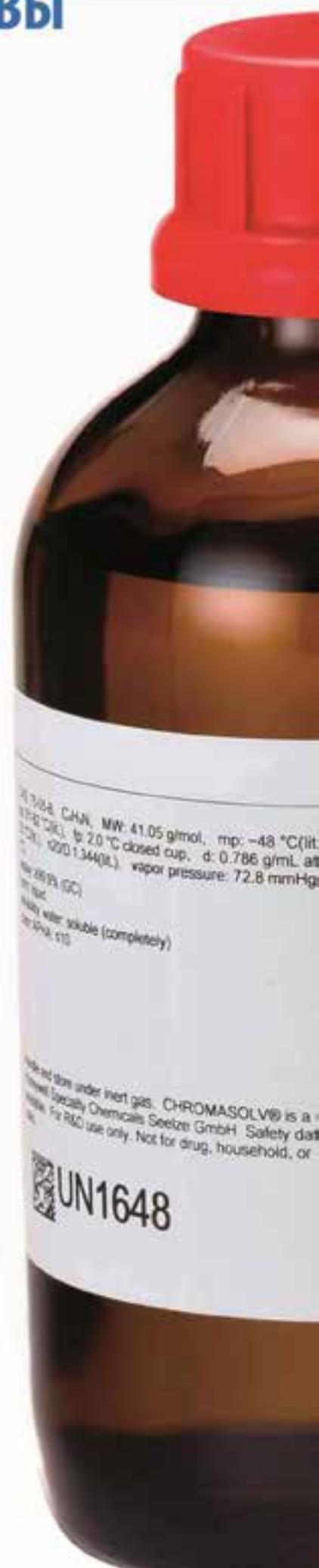
Все для Вашей лаборатории

ГАЛАХИМ

+7 (495) 151-01-50

andresyuk@gmail.com

www.galachem.ru



ВСЁ ДЛЯ ВАШЕЙ ЛАБОРАТОРИИ

Лабораторное Оборудование
Препаративные Хроматографы
Фотореакторы
Лабораторное стекло
Все для хроматографии
Сорбенты и пластины для ТСХ
Хроматографы для ВЭЖХ
Системы очистки воды
Электросинтез



ISOLAB
Laborgeräte GmbH



Agilent Technologies

Rigaku

TH. GEYER

Milli-Q



SP Bel-Art

Advion
interchim

HITACHI
Inspire the Next

Waters

DURAN
WHEATON
KIMBLE

LABSOLUTE

KMF

VIBRA

IKA



**СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ
СИСТЕМЫ**

www.spectro-systems.ru

АО «СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ»
РФ, 119071, Г. МОСКВА,
ЛЕНИНСКИЙ ПРОСПЕКТ, ДОМ 31
+7 (495) 926-38-48

Сухие герметичные перчаточные боксы "СПЕКС ГБ"

- это основа любой современной химической, физической лаборатории или производства.

Они собрали в своей конструкции последние достижения фундаментальной науки и инженерной мысли в области создания и использования высокочистых и/или инертных газовых сред в исследовательских и производственных процессах.

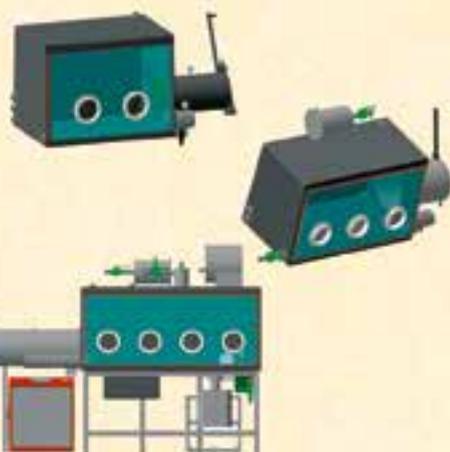
В несколько раз дешевле европейских аналогов, они существенно превосходят их по качеству и стоимости обслуживания. Современная элементная база, сенсорная панель управления системой очистки, цифровое управление пуском и функцией автономной регенерации каталитических сорбентов позволяют автоматизировать процесс работы с боксом по заданной программе.

Инновационное производство компании позволяет изготавливать их в любых типоразмерах, с различными конфигурациями шлюзов, соединять между собой, интегрировать вакуумные камеры, напылительные установки, пневматические системы, оптическое и электронное оборудование.

Боксы незаменимы при получении высокочистых материалов в микроэлектронике, тонких пленок и катализаторов, литий-ионных батарей и конденсаторов, а также при проведении лабораторных и методических исследований с гигроскопичными, радиоактивными и токсичными материалами.

Базовые типоразмеры (мм) боксов СПЕКС ГБ и систем очистки СПЕКС ГБСО:

Одна сторона (две стороны) 2 перчатки	- 1200*760*900
Одна сторона (две стороны) 3 перчатки	- 1500*760*900
Одна сторона (две стороны) 4 перчатки	- 1900*760*900
Одинарная система газоочистки	- 600*800*850
Двойная система газоочистки	- 600*900*850



Реализованные проекты





ПЛЕНАРНЫЕ
ДОКЛАДЫ



CRYSTAL ENGINEERING OF MAGNETIC MATERIALS FOR MOLECULAR ELECTRONICS AND SPINTRONICS

Алдошин С.М.

Институт проблем химической физики Российской академии наук, Черноголовка, РФ

Информационным технологиям в современном обществе принадлежат лидирующие позиции в ускорении научно-технического прогресса. На сегодняшний день стремительное развитие компьютерной техники, способствовавшее всеобщему прогрессу человечества, заметно замедляется в результате достижения такого предела, который не позволяет одновременно уменьшать размеры логических элементов, сохраняя при этом быстродействие и длительность хранения информации. Преодолеть данную проблему можно с помощью объединения подходов классической спинтроники с мономолекулярными технологиями, реализуемыми в рамках крупного научного проекта «Фундаментальные основы спиновых технологий и направленного конструирования «умных» полифункциональных материалов для спинтроники и молекулярной электроники» консорциумом организаций: Институт проблем химической физики РАН, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Международный томографический центр СО РАН, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН и Южный федеральный университет.

В последние годы в мире активно развивается органическая и молекулярная электроника. Молекулярные соединения обладают тремя важными преимуществами по сравнению с неорганическими компонентами для спинтронных устройств: они могут быть получены при помощи воспроизводимых синтетических подходов, обеспечивающих идентичность всех синтезированных молекул, их магнитные свойства можно контролировать посредством направленного молекулярного дизайна, и они потенциально способны образовывать сложные упорядоченные системы – двумерные и трехмерные решетки – путем самосборки. С другой стороны, при использовании для создания устройств квантовой обработки информации к ним предъявляются достаточно жесткие требования, включающие медленную магнитную релаксацию (т.е. стабильность состояния кубита), подходящее взаимодействие между кубитами, достаточное для реализации квантовых алгоритмов, возможность временного направленного отключения этого взаимодействия и создания многоцентровых систем для обеспечения масштабируемости. Несмотря на заметный прогресс в данной области, достигнутый за последнее десятилетие, в частности, максимальное время фазовой памяти системы было увеличено на несколько порядков, поиск новых молекулярных соединений с большими временами магнитной релаксации и переключаемыми магнитными свойствами по-прежнему остается в высшей степени актуальной задачей, решение которой необходимо для создания полноценного квантового компьютера, функционирующего при комнатных температурах.

В обзоре представлены результаты работ, полученные участниками консорциума в области создания и исследовании новых мономолекулярных и моноионных магнитов, квантовых клеточных автоматов, исследования динамики электронных и ядерных спинов для квантовых технологий, молекулярной и металлической спинтроники.

Благодарности - Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России (грант № 075-15-2020-779).

e-mail: aldoshin@icp.ac.ru



(ТИА)КАЛИКС[4]АРЕНЫ: ОТ МОЛЕКУЛЯРНОГО РАСПОЗНАВАНИЯ ДО СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ АРХИТЕКТУР

И. Антипин^а, С. Соловьева^{а,б}, В.А.Бурилов^а, А.Овсянникова^б

^а Казанский федеральный университет, Казань, РФ

^б ИОФХ им. А.Е. Арбузова - обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН, Казань, РФ

Тиакаликсарены обладают рядом привлекательных свойств для создания синтетических молекул, способных к молекулярному распознаванию и многоточечному связыванию различных субстратов. Уникальность тиакаликс[4]аренов заключается в доступности исходных макроциклов одностадийным синтезом; возможности модификации верхнего и нижнего ободов и построения систем с несколькими центрами связывания; существовании нескольких конфигураций, способных фиксировать требуемую пространственную ориентацию центров связывания; а также способности за счет гидрофобных взаимодействий включать небольшие молекулы в свои молекулярные полости с образованием комплексов типа гость-хозяин.

В докладе будут представлены закономерности комплексообразования (тиа)каликс[4]аренов с субстратами различной природы: неэлектролитами, катионами, анионами [1]. Особое внимание будет уделено самосборке амфифильных производных для создания различных супрамолекулярных и наносистем, устройств и «умных» материалов: катализаторов, координационных полимеров и клеток, сенсорных устройств, молекулярных магнитов и т. д. [2-9].

[1] A.I.Kononov, I.S.Antipin, *Mendeleev Commun.*, **2008**, 229-237.

[2] V.A.Burilov, G.A.Fatikhova, M.N.Dokuchaeva, R.I.Nugmanov, D.A.Mironova, P.V.Dorovatovskii, V.N. Khrustalev, S.E.Solovieva, I.S.Antipin, *Beilstein J. Org. Chem.* **2018**, 14, 1980–1993.

[3] V.Burilov, A.Valiyakhmetova, D.Mironova, E.Sultanova, V.Evtugyn, Yu.Osin, S.Katsyuba, T.Burganov, S. Solovieva, I.Antipin, *New J. Chem.*, **2018**, 42, 2942-2951.

[4] V. Burilov, R. Garipova, D. Mironova, E. Sultanova, I. Bogdanov, E. Ocherednyuk, V. Evtugyn, Y. Osin, I. Rizvanov, S. Solovieva, I. Antipin, *RSC Adv.*, **2021**, 11, 584–591.

[5] A. Muravev, A.Yakupov, T.Gerasimova, R. Nugmanov, E. Trushina, O. Babaeva, G.Nizameeva, V.Syakaev, S. Katsyuba, S. Selektor, S Solovieva, I. Antipin, *Int. J. Mol. Sci.* **2021**, 22, 3535

[6] A.Ovsyannikov, S.Solovieva, I.Antipin, S.Ferlay, *CoordChemRev.* **2017**, 352, 151-186.

[7] M.V.Kniazeva, A.S.Ovsyannikov, D.R.Islamov, A.I.Samigullina, A.T.Gubaidullin, P.V.Dorovatovskii, S.E.Solovieva, I.S.Antipin, S.Ferlay, *CrystEngComm*, **2020**, 22, 7693-7703.

[8] A.S. Ovsyannikov, I.V. Khariushin, S.E. Solovieva, I.S. Antipin, H. Komiya, N. Marets, H. Tanaka, H. Ohmagari, M. Hasegawa, J.J. Zakrzewski, S. Chorazy, N. Kyritsakas, M.W. Hosseini and S. Ferlay, *RSC Adv.*, **2020**, 10, 11755–11765.

[9] S.M.Aldoshin, I.S.Antipin, M.V.Kniazeva, D.V.Korchagin, R.B.Morgunov, A.S.Ovsyannikov, A.V. Palii, N.A. Sanina, G.V. Shilov and S.E. Solovieva, *Isr. J. Chem.* **2020**, 60, 600-606.

Благодарности - Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 19-13-00095.

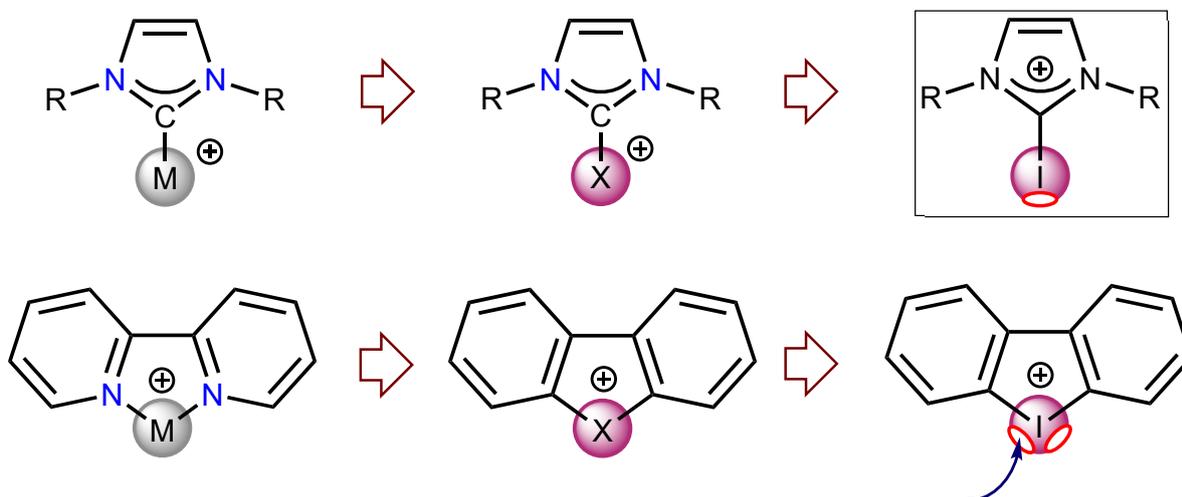
e-mail: iantipin54@yandex.ru, evgersol@yandex.ru, ultac@bk.ru, osaalex2007@rambler.ru

ОРГАНИЧЕСКИЕ ДОНОРЫ ГАЛОГЕННЫХ СВЯЗЕЙ КАК АЛЬТЕРНАТИВА ТРАДИЦИОННЫМ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНЫМ КАТАЛИЗАТОРАМ

Д.С. Болотин

*Институт химии Санкт-Петербургского государственного университета,
Санкт-Петербург, РФ*

В течение последнего десятилетия был достигнут огромный прогресс в области изучения органокатализаторов, не имеющих в своём составе металла, вследствие того, что они имеют значительные преимущества по сравнению с традиционными металлокомплексными катализаторами, к которым следует отнести отсутствие или незначительную чувствительность к кислороду воздуха и влаге, существенно меньшее пагубное воздействие на окружающую среду, а также их сравнительно низкую токсичность. В то время как нековалентный катализ с участием водородных связей на сегодняшний день хорошо изучен, исследования в области гомогенного органокатализа с участием галогенных связей находятся на начальной стадии своего развития и работы в этом направлении имеют высокую актуальность.



В докладе будут обсуждаться современные тенденции в области создания органокатализаторов на основе галогенных связей и будут показаны их сходства и различия с традиционными металлокомплексными катализаторами. В частности, будут обсуждаться перспективы создания нейтрально заряженных [1] и катионных катализаторов на основе иода(I) [2] и иода(III) [3].

[1] S.N. Yunusova, D.S. Bolotin, M.A. Vovk, P.M. Tolstoy, V.Y. Kukushkin, *Eur. J. Org. Chem.*, **2020**, 6763–6769.

[2] A.A. Sysoeva, A.S. Novikov, M.V. Il'in, V.V. Suslonov, D.S. Bolotin, *submitted*.

[3] S.N. Yunusova, A.S. Novikov, N.S. Soldatova, M.A. Vovk, D.S. Bolotin, *RSC Adv.*, **2021**, 11, 4574–4583.

Благодарности: исследования в данном направлении ведутся при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (грант 20-73-10013).

e-mail: d.s.bolotin@spbu.ru



ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ ОКТАЭДРИЧЕСКИЕ КЛАСТЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ МОЛИБДЕНА И РЕНИЯ: ОТ СИНТЕЗА К ПРИЛОЖЕНИЯМ

К.А. Брылев

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

Октаэдрические кластерные комплексы, описываемые общими формулами $[\{M_6X_8\}L_6]^n$ и $[\{Re_6Q_8\}L_6]^m$ ($X = Cl, Br$ или I ; $Q = S$ или Se ; $L =$ апикальные неорганические или органические лиганды) (Рисунок 1), гармонично сочетают перспективные для различных приложений химические и физические свойства [1–3]. В частности, такие комплексы демонстрируют высокую химическую и фотостабильность кластерных ядер $\{Mo_6X_8\}^{4+}$ и $\{Re_6Q_8\}^{2+}$, которые ответственны за триплетную возбужденное состояние люминесценции. Соединения на основе данных кластеров характеризуются широкими спектрами люминесценции, простирающимися в красной/ближней инфракрасной области (от ~550 до более 950 нм), впечатляющими для неорганических материалов квантовыми выходами эмиссии и являются эффективными фотосенсибилизаторами генерации синглетного кислорода. Различные исследовательские группы подтвердили биосовместимость и низкую токсичность различных октаэдрических металлокластерных комплексов. Все вместе эти свойства делают октаэдрические кластерные комплексы молибдена и рения привлекательными объектами для создания люминесцентных материалов и для биомедицинских приложений, например, в качестве фотосенсибилизаторов для фотодинамической терапии и люминесцентных маркеров для биовизуализации.

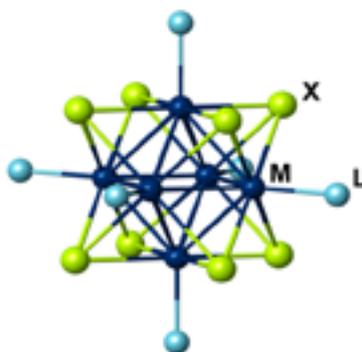


Рис. 1. Строение кластерного комплекса $[\{M_6X_8\}L_6]^n$

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

[1] A. First, B. Second and C. Third, *Abbreviated Journal Name*, **2020**, 12, 345-350.

[1] S. Cordier, F. Grasset, Y. Molard, M. Amela-Cortes, R. Boukherroub, S. Ravaine, M. Mortier, N. Ohashi, N. Saito, H. Haneda, *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.*, **2015**, 25, 189-204.

[2] S. Cordier, Y. Molard, K.A. Brylev, Y.V. Mironov, F. Grasset, B. Fabre, N.G. Naumov, *J. Cluster Sci.*, **2015**, 26, 53-81.

[3] M.A. Mikhaylov, M.N. Sokolov, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2019**, 4181-4197.

Благодарности – Данная работа поддержана Российским Научным Фондом (проект № 19-73-20196).

e-mail: brylev@niic.nsc.ru



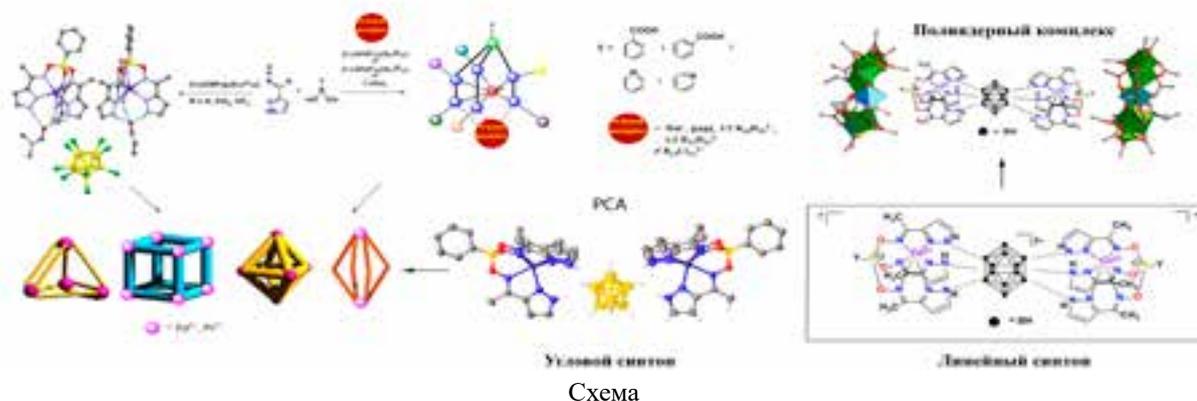
ХИМИЧЕСКИЙ ДИЗАЙН ПАРАМАГНИТНЫХ КОБАЛЬТ(II)-СОДЕРЖАЩИХ БЛОКОВ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ПОЛИКЛАТРОХЕЛАТНЫХ МАГНИТНО-АКТИВНЫХ СИСТЕМ КАК ПЕРСПЕКТИВНЫХ ЛОГИЧЕСКИХ ЯЧЕЕК, МАГНИТОЭЛЕКТРОННЫХ УСТРОЙСТВ, ЯЧЕЕК ДЛЯ ХРАНЕНИЯ ИНФОРМАЦИИ И МОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЬЮТЕРОВ

Я.З. Волошин^{a,b}, А.С. Белов^{a,b}, В.В. Новиков^a, Ю.В. Нелюбина^{a,b},
С.А. Белова^{a,b}, В.В. Авдеева^b, Е.А. Малинина^b, К.Ю. Жижин^b, Н.Т. Кузнецов^b

^a Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия

^b Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

Борсодержащие трис-дииминатные (псевдо)клатрохелаты кобальта(II) с необычной тригонально-призматической геометрией [1,2] проявили свойства моноионных мономолекулярных магнитов с рекордными магнитными характеристиками, в сочетании с их высокой химической устойчивостью и возможностью легкой функционализации этих клеточных соединений (в том числе, с использованием терминальных донорных и реакционноспособных групп). Это позволяет получить соответствующие поликлатрохелатные системы (в т.ч., координационные капсулы и полиядерные соединения) на основе клатрохелатов кобальта(II) различной геометрии (Схема) – производных соответствующих (псевдо)клатрохелатных лигандов. Два основных синтетических подхода к их синтезу включают (1) прямую темплатную конденсацию на матрице – ионе кобальта(II), и (2) реакции обмена реакционноспособных апикальных частиц (включая Н-акцепторную молекулу растворителя [2]). Полученные линейные и угловые клатрохелатные лигандные синтоны (их геометрия зависит, в частности, от симметрии Н-акцепторного *клого*-боратного противодианиона) могут быть использованы для сборки магнитно-активных систем на основе макробициклов заданного состава и функциональности.



[1] Y. Voloshin, I. Belaya, R. Krämer, *Cage Metal Complexes: Clathrochelates Revisited*, Springer, 2017.

[2] A.S. Belov, Y.Z. Voloshin, A.A. Pavlov, Y.V. Nelyubina, S.A. Belova, Y.V. Zubavichus, V.V. Avdeeva, N. Efimov, E.A. Malinina, K.Y. Zhizhin, N.T. Kuznetsov, *Inorg. Chem.*, 2020, 59, 9, 5845 (a cover article)

Благодарности - Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант 21-73-20145).

e-mail: voloshin@igic.ras.ru, voloshin@ineos.ac.ru



КООРДИНАЦИОННАЯ ХИМИЯ ТЕТРАПИРРОЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ – УНИВЕРСАЛЬНЫЙ КЛЮЧ К СОЗДАНИЮ НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

Ю.Г. Горбунова^{a,b}

^aФедеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, РФ

^bФедеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, РФ

Координационные соединения на основе тетрапиррольных лигандов (порфирины, фталоцианины, порфиразины, хлорины нашли широкое применение в науке, технике и современных технологиях в качестве красителей, катализаторов, в том числе в фото- и электрокатализе, оптических хемосенсоров для катионов металлов, селективных рецепторов органических соединений, индукторов и селекторов, в нелинейной оптике, органической электронике, в качестве мономолекулярных магнитов, фотосенсибилизаторов для фотодинамической терапии (ФДТ) ряда онкозаболеваний и для антимикробной ФДТ, электрохромных материалов [1-3]. В докладе будут представлены синтетические подходы к получению новых функционализированных тетрапиррольных производных с акцентом на роль природы металла-комплексобразователя [4-13]. Особый акцент будет сделан на поиск новых эффективных фотосенсибилизаторов для медицины, в том числе антибактериальной фотодинамической терапии [14-17].

- [1] Koifman, O. I.; Ageeva, T. A.; Beletskaya et al. *Macroheterocycles* **2020**, *13* (4), 311–467.
- [2] Martynov, A.G.; Safonova, E.A.; Tsivadze, A.Y.; Gorbunova, Y.G. *Coord. Chem. Rev.* **2019**, *387*, 325–347.
- [3] Abdulaeva, I. A.; Birin, K. P.; Bessmertnykh-Lemeune, A.; et al. *Coord. Chem. Rev.* **2020**, *407*, 213108.
- [4] Lapkina, L. A.; Larchenko, V. E.; Kirakosyan, et al. *Inorg. Chem.* **2018**, *57* (1), 82–85.
- [5] Enakieva, Y.Y.; Sinelshchikova, A.A.; Grigoriev, M. S. et al. *Chem. – A Eur. J.* **2019**, *25* (45), 10552–10556.
- [6] Enakieva, Y. Y.; Sinelshchikova, A. A.; Grigoriev, M. S.; et al. *Chem. – A Eur. J.* **2021**, *27* (5), 1598–1602.
- [7] Volostnykh, M. V.; Mikhaylov, M. A.; Sinelshchikova, A. A. et al. *Dalt. Trans.* **2019**, *48* (5), 1835–1842.
- [8] Martynov, A. G.; Polovkova, M. A.; Berezhnoy, G. S. et al. *Inorg. Chem.* **2020**, *59* (13), 9424–9433.
- [9] Rozhkov, A. V.; Krykova, M. A.; Ivanov, D. M. et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58* (13), 4164–4168.
- [10] Enakieva, Y. Y.; Zhigileva, E. A.; Fitch, A. N. et al. *Dalt. Trans.* **2021**, *50* (19), 6549–6560.
- [11] Lapkina, L. A.; Sinelshchikova, A. A.; Birin, K. P. et al. *Inorg. Chem.* **2021**, *60* (3), 1948–1956.
- [12] Антипин И. С., Алфимов М. В., Арсланов В. В. И др. *Успехи химии.* **2021**, *90*, (8), 895–1107.
- [13] Cailler L.P., Kroitor A.P., Martynov A.G., et al. *Dalt. Trans.* **2021**, *50*, 2023 – 2031.
- [14] Sokolov V.S., Batishchev O.V., Akimov S.A., et al. *Scientific Reports*, **2018**, *8*, 14000.
- [15] Jiménez-Munguía I., Fedorov A. K., Abdulaeva I.A., et al. *Biomolecules*, **2019**, *9* (12), 853.
- [16] Otvagin V.F., Kuzmina N.S., Krylova L.V., et al. *J. of Medicinal Chemistry*, **2019**, *62* (24), 11182–11193.
- [17] Kolesnikov, I. E.; Kurochkin, M. A.; Meshkov, I. N.; et al. *Mater. Des.* **2021**, *203*, 109613.

Благодарности - Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 19-13-00410).

e-mail: yulia.gorbunova@gmail.com



КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ АЗОМЕТИНОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 4-АЦИЛПИРАЗОЛОНОВ КАК ОСНОВА ОПТИЧЕСКИХ И МАГНИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

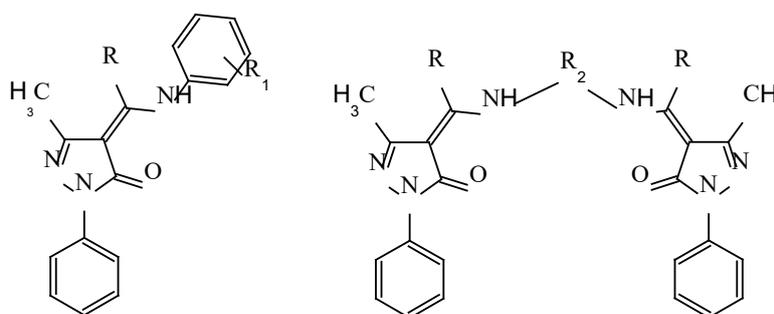
А.Н. Гусев^а, Е.В. Брага^а, Ю.И. Балуда^а, В.Ф. Шульгин^а, В. Линерт^б

^аФГАОУ ВО Крымский федеральный университет имени В.И. Вернадского, Симферополь, РФ

^бВенский технический университет, Вена, Австрия

Поиск новых материалов для электроники требует расширения числа соединений с заданными свойствами, в первую очередь магнитными и оптическими. Так как большинство известных в настоящее время координационных соединений, проявляющие свойства эффективных люминофоров и молекулярных магнетиков, не отвечают требованиям их практического использования, актуальными задачами являются, с одной стороны молекулярный дизайн новых комплексов с заданными свойствами, а с другой поиск факторов, которые позволяют эффективно управлять такими свойствами.

С целью расширения числа комплексов с перспективными свойствами была синтезирована и исследована представительная серия координационных соединений цинка, никеля(II), кобальта(II) и 4f-металлов с азометиновыми производными 4-ацил-5-метил-1-фенилпиразол-5-онов.



Широкие возможности варьирования заместителей в лигандах такого типа и особенности электронного строения позволяют осуществлять плавную настройку целевых свойств. Для выделенных соединений исследованы состав, строение и физико-химические свойства методами РСА, РФА, ИК-спектроскопии, магнитной восприимчивости и люминесцентной спектроскопии.

Среди наиболее значимых результатов следует выделить следующие:

Синтез комплексов цинка с высокой эффективностью люминесценции в синей области спектра. Высокая термическая стабильность в сочетании с высокой пленкообразующей способностью соединений позволила получить на их основе синие OLED ячейки с рекордной для своего класса яркостью более 17000 Кд/м².

Синтез тетракоординированных комплексов кобальта(II), демонстрирующие значительное расщепление в нулевом поле и проявляющие свойства молекулярных магнитов. Показана возможность управлять магнитными свойствами за счет изменения искажения координационного полиэдра.

Синтез катион-анионных комплексов лантанидов тербия и диспрозия демонстрирующих одновременно свойства молекулярных магнитов и люминофоров.

e-mail: galex0330@gmail.com



КОМПЛЕКСЫ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С РЕДОКС-АКТИВНЫМИ АРОМАТИЧЕСКИМИ МОНО-И ДИИМИНОВЫМИ ЛИГАНДАМИ

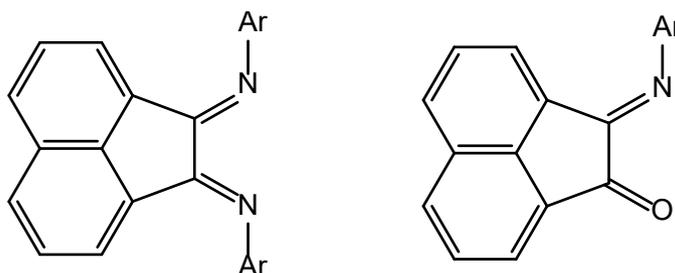
**А. Гушчин^a, Я. Фоменко^a, Н. Шмелев^a, Н. Ромашев^a, И. Бакаев^b, М. Гонгола^b, В. Комлягина^b,
Ю. Ларичева^a, А. Лукоянов^c, М. Соколов^a**

^aИнститут неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, РФ

^bНовосибирский государственный университет, Новосибирск, РФ

^cИнститут металлорганической химии им. Г.А. Разуваева, Нижний Новгород, РФ

В современной химии важное место занимают координационные и металлорганические соединения с редокс-активными лигандами. В частности, повышенный интерес уделяется ароматическим акцепторным моно- и диимином класса моно- и бис(имино)аценафтен (сокращенно, mian и bian, соответственно). Ключевой особенностью этих соединений является их способность обратимо принимать до четырех электронов и обратимо обмениваться ими с металлоцентром, что приводит к реализации многоступенчатых окислительно-восстановительных процессов и может использоваться в многоэлектронных процессах активации малых молекул и каталитических реакциях, основанных на редокс-превращениях. Более того, для ряда металлокомплексов с bian характерно явление обратимого внутримолекулярного переноса электрона (редокс-изомерия), что открывает возможность для дизайна новых магнитных материалов, применяющихся в качестве устройств для записи и хранения информации.



В настоящей работе представлены результаты по использованию лигандов дииминового типа (Ar-mian, Ar-bian, bpy, phen) для получения координационных соединений ранних и поздних переходных металлов. Обсуждаются методы синтеза новых соединений, их молекулярное и электронное строение, магнитные, окислительно-восстановительные и люминесцентные свойства, а также каталитическая активность в реакциях окисления предельных углеводов [1-3].

[1] I. Fomenko and A. Gushchin, *Rus. Chem. Rev.*, **2020**, 89, 966-998.

[2] I. Fomenko, A. Gushchin, L. Shul'pina, N. Ikonnikov, P. Abramov, N. Romashev, A. Poryvaev, A. Sheveleva, A. Bogomyakov, N. Shmelev, M. Fedin, G. Shul'pin, M. Sokolov, *New J. Chem.*, **2018**, 42, 16200-16210.

[3] P. Abramov, A. Dmitriev, K. Kholin, N. Gritsan, M. Kadirov, A. Gushchin, M. Sokolov, *Electrochim. Acta.*, **2018**, 270, 526-534.

Благодарности – работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 21-13-00092)

e-mail: gushchin@niic.nsc.ru



КОМПЛЕКСЫ D¹⁰-МЕТАЛЛОВ НА МАТРИЦЕ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ P, N-ЛИГАНДОВ В ДИЗАЙНЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СЕНСОРОВ

А. Карасик

Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН, Казань, РФ

Рост интереса к искусственным люминесцентным соединениям объясняется широким использованием различных излучающих устройств в повседневной жизни людей, применением люминесцентных соединений в качестве сенсоров для измерения температуры, pH или обнаружения определенных химических веществ, а также как контрастирующих агентов для микроскопии. Комплексы переходных металлов наиболее подходят для создания люминесцентных сенсоров из-за относительно высоких значений Φ_{FOY} , длительного срока службы и чувствительности их фосфоресценции к изменениям в координационной сфере [1]. Среди лигандов, эффективно используемых для создания таких комплексов, особую роль играют фосфинопиридины и другие фосфины с хромофорными функциональными группами. Например, их моно-, поли- и гетерополиядерные комплексы d¹⁰-металлов демонстрируют не только эффективное излучение в широком диапазоне, но и термо-, вапо- и сольвохромизм [2].

Недавно нашей лабораторией было предложено использовать для создания люминесцентных координационных соединений гетероциклические фосфины с экзоциклическими хромофорными группами [3]. Был получен широкий ряд би-, тетра- и гекса-, гомо- и гетероядерных комплексов золота (I) и меди (I) на основе таких лигандов. Для этих соединений наблюдается фосфоресценция в широком интервале длин волн, включая инфракрасный диапазон [4] и редкую двухполосную белую эмиссию [5,6]. Продемонстрирована возможность использования как самих комплексов, так и материалов, созданных за счет их иммобилизации на полиэлектролитной матрице в качестве сенсоров на pH, температуру [7,8], присутствие органических растворителей [9], биотиолов [10], а также для подсвечивания клеточных органелл в конфокальной микроскопии [11]. Это делает представленные комплексы перспективными строительными блоками для дизайна люминесцентных материалов для аналитического и биомедицинского применения.

- [1] Q.C. Zhang, H. Xiao, X. Zhang, L.J.Xu, Z.N. Chen, *Coord.Chem.Rev.*, **2019**, 378, 121-133.
- [2] M.K. Rong, F. Holtrop, J.C. Slootweg, K. Lammertsma, *Coord.Chem.Rev.*, **2019**, 382, 57-68.
- [3] A.A. Karasik, E.I. Musina, I.D. Strel'nik et al., *PureAppl.Chem.*, **2019**, 91, 839-849.
- [4] A.V. Shamsieva, E.I. Musina, T.P. Gerasimova et al., *Inorg.Chem.*, **2019**, 58, 7698-7704.
- [5] I.D. Strel'nik, I.R. Dayanova, I.E. Kolesnikov et al., *Inorg.Chem.*, **2019**, 58, 1048-1057.
- [6] I.R. Dayanova, A.V. Shamsieva, I.D. Strel'nik et al., *Inorg. Chem.* 2021, 60, 7, 5402-5411.
- [7] A.V. Shamsieva, I.E. Kolesnikov, I.D. Strel'nik et al., *J.Phys.Chem. C*, **2019**, 123, 25863-25870.
- [8] A.A. Kalinichev, A.V. Shamsieva, I.D. Strel'nik et al., *Sensors and Actuators A*, **2021**, 325, 112722.
- [9] I.D. Strel'nik, V.V. Sizov, V.V. Gurzhiy, et al., *Inorg.Chem.*, **2020**, 59, 244-253.
- [10] J. Elistratova, B. Faizullin, N. Shamsutdinova et al., *Inorg.Chim.Acta*, **2019**, 485, 26-32.
- [11] J. Elistratova, B. Faizullin, I. Strel'nik, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, **2020**, 196, 111306.

Благодарности - РФФ грант № 19-43-04119

e-mail: karasik@iopc.ru



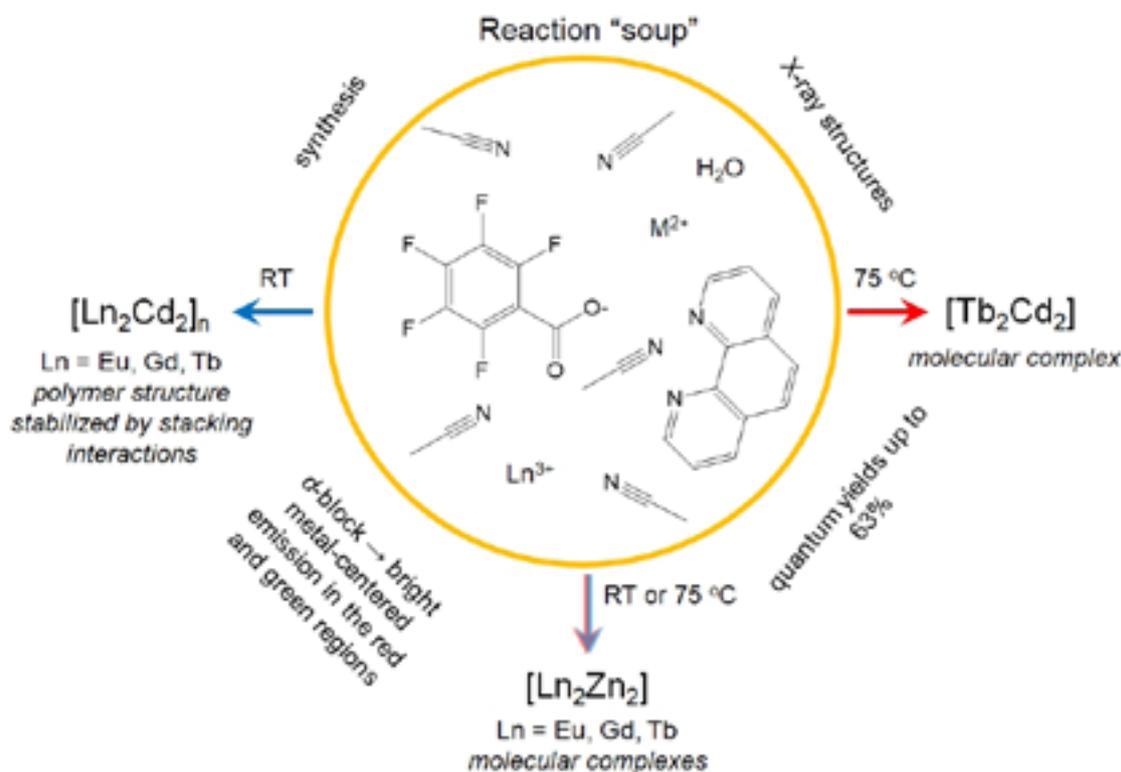
ДИЗАЙН ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ M-LN (M = ZN, CD) КОМПЛЕКСОВ

М. Кискин

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, Москва, РФ

Основой для фотолюминесцентного материала могут послужить быть оксиды, органические или комплексные соединения. Последние интересны тем, что варьированием ароматической составляющей можно регулировать фотофизические параметры (время жизни люминесценции, яркость эмиссии, квантовый выход) и термостабильность лантанидных комплексах. В качестве основы для дальнейшей химической модификации активно используются комплексы с карбоксилатными лигандами. Строение и фотофизические свойства в первую очередь определяются природой заместителя при карбоксилатной группе, со-лигандами, гетерометаллами в их составе. Важную роль в поиске высокоэффективной фотолюминесценции комплексов играют триплетный уровень ароматической части комплекса, отсутствие колебаний тушащих люминесценцию иона и др. Предполагается, что наличие внутри- и межмолекулярных взаимодействий способно влиять на фотофизические свойства комплексов.

В этой работе нами исследуется влияние лигандов, *d*-металлов и нековалентных взаимодействий на эффективность фотолюминесценции карбоксилатных координационных комплексов.



Благодарности – Исследование выполнено при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ИОХ РАН.

e-mail: mkiskin@igic.ras.ru

ГЕТЕРО-3D/4F-МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ХАЛЬКОГЕНИДНЫЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ КЛАСТЕРЫ

С.Н. Конченко^{a,b}, М.Ю. Афонин^a, А.Ю. Конохова^{a,b}, А.Г. Дёмкин^{a,b}, Т.С. Сухих^a

^aИнститут неорганической химии СО РАН, Новосибирск, РФ

^bНовосибирский государственный университет, Новосибирск, РФ

Халькогенидные конденсированные твердые фазы, сочетающие в своем составе лантаноиды (Ln) и d-металлы, а также тяжелые металлы главных подгрупп, хорошо известны. Они рассматриваются как перспективные материалы или предшественники материалов, проявляющих уникальные фотофизические, магнитные и термоэлектрические свойства. В то же время, множество известных молекулярных халькогенидных гетеро-nd/4f-металлических комплексов чрезвычайно мало (24 примера в базе CCDC от 01.02.2021), поэтому на сегодняшний день они всё ещё рассматриваются как «экзотические». Интерес же к ним связан с ожидаемыми необычными свойствами, обусловленными необычным сочетанием элементов. Созданию синтетических подходов и разработке методов синтеза гетеро-3d/4f-металлических халькогенидных комплексов посвящена данная работа.

Изучены реакции окислительно-восстановительного и кислотного-основного типов, приводящие к гетеро-3d/4f-металлическим халькогенидным комплексам, имеющим строение координационных кластеров с остовом, состоящим из атомов металлов и халькогена (примеры приведены на схеме 1).

В докладе обсуждаются детали химических реакций, набор и строение образующихся координационных кластеров, выявленные закономерности, некоторые свойства гетеро-3d/4f-металлических халькогенидных комплексов.

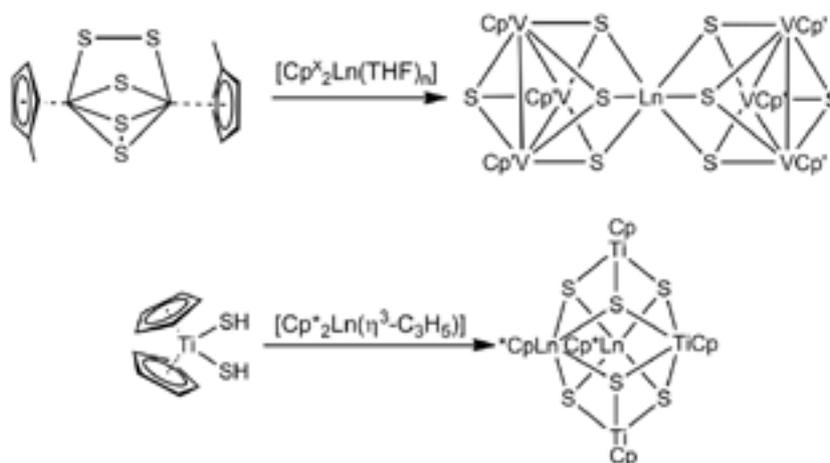


Схема 1. Реакция окисления лантаноценов ($\text{Ln} = \text{Yb}, \text{Tm}$) полисульфидным комплексом $[\text{Cp}^*_2\text{V}_2\text{S}_4]$ (сверху) и кислотно-основное взаимодействие $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{SH})_2]$ с аллильными комплексами лантаноидов ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Dy}$)

Благодарности - работа выполнена при поддержке РФФИ (19-03-00568 А) и РНФ (16-13-10294).

e-mail: konch@niic.nsc.ru



НУКЛЕОФИЛЬНОСТЬ ПОЛОЖИТЕЛЬНО ЗАРЯЖЕННЫХ МЕТАЛЛОЦЕНТРОВ: ОКСЮМОРОН КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКОГО ДИЗАЙНА

В. Ю. Кукушкин

*Институт химии, Санкт-Петербургский государственный университет,
Санкт-Петербург, РФ*

В последние несколько лет наблюдается лавинообразный рост количества публикаций, связанных с тематикой межмолекулярных взаимодействий. Несмотря на невысокую энергию невалентных взаимодействий во многих случаях они действуют коллективно, и сумма их действий может играть значимую роль в разнообразных превращениях химических соединений, синтезе и катализе, включая органокатализ. На явлении образования множественных слабых невалентных связей основан кристаллохимический дизайн и, в конечном счёте, получение функциональных материалов.

Неметаллические центры, несущие на себе неподелённые пары, такие как, например, O, N, S, C и т.д., обычно применяются в качестве акцепторов в тех вариантах кристаллохимического дизайна, где эксплуатируются взаимодействия с донорами σ - или π -дырок [1]. В научной группе докладчика было установлено, что даже положительно заряженные металлоцентры могут служить эффективными акцепторами σ -дырок, и, в частности, Ni^{II} [2], Rh^I [3], Pd^{II} [4], Pt^{II} [5] и Au^I [6] с определённым лигандным окружением ведут себя как нуклеофилы. Если взаимодействие положительно заряженных металлических центров с донорами σ -дырок даже до настоящего времени является необычным, то взаимодействие с донорными центрами π -дырок практически уникально и известно лишь несколько примеров контактов π -дырочного типа [7–8]. В докладе все эти примеры будут рассмотрены и соответствующие данные систематизированы.

- 1] A. S. Mikherdov, A. S. Novikov, V. P. Boyarskiy and V. Yu. Kukushkin, *Nat. Commun.*, **2020**, *11*, Article number 2921.
[2] Z. M. Bikbaeva, D. M. Ivanov, A. S. Novikov, I. V. Ananyev, N. A. Bokach and V. Yu. Kukushkin, *Inorg. Chem.*, **2017**, *56*, 13562–13578.
[3] A. A. Eliseeva, D. M. Ivanov, A. V. Rozhkov, I. V. Ananyev, A. Frontera and V. Yu. Kukushkin, *JACS Au*, **2021**, *1*, 354–361.
[4] E. A. Katlenok, M. Haukka, O. V. Levin, A. Frontera and V. Yu. Kukushkin, *Chem. Eur. J.*, **2020**, *26*, 7692–7701.
[5] D. M. Ivanov, A. S. Novikov, I. V. Ananyev, Yu. V. Kirina and V. Yu. Kukushkin, *Chem. Commun.*, **2016**, *52*, 5565–5568.
[6] I. S. Aliyarova, D. M. Ivanov, N. S. Soldatova, A. S. Novikov, P. S. Postnikov, M. S. Yusubov and V. Yu. Kukushkin, *Crystal Growth & Design*, **2021**, *21*, 1136–1147.
[7] A. V. Rozhkov, M. A. Krykova, D. M. Ivanov, A. S. Novikov, A. A. Sinelshchikova, M. V. Volostnykh, M. A. Konovalov, M. S. Grigoriev, Y. G. Gorbunova and V. Yu. Kukushkin, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2019**, *58*, 4164–4168.
[8] A. V. Rozhkov, I. V. Ananyev, R. M. Gomila, A. Frontera and V. Yu. Kukushkin, *Inorg. Chem.*, **2020**, *59*, 9308–9314.

Благодарности – Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 18-29-04006.

e-mail: v.kukushkin@spbu.ru



BORON DIPYRRINS – BRIGHT PERSPECTIVES FOR THE BRIGHT DYES

Yu. Marfin, A. Bobrov, K. Ksenofontova, E. Molchanov, D. Merkushev, A. Pogonin, A. Shagurin, F. Telegin, O. Vodianova, S. Usoltsev

Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, Russia

For a long time, dipyrrens and their coordination compounds have been considered exclusively as intermediates in the synthesis of cyclic oligopyrrole macrocycles. However, the appearance of dipyrren complexes with boron fluoride (BODIPY) led to the rapid development of this group of ligands in chemistry. This is largely due to the combination of stability, intense fluorescent properties of compounds and the possibility of their fine tuning by chemical modification of the structure. To date, one could find more than 7000 publications in the scientific periodical literature devoted to the chemistry of BODIPY. The efforts of research groups are aimed at finding ways of structural modification of compounds in order to impart practically significant spectral properties and selectivity to individual molecules, ions, and parameters of the medium. A more significant modification of the compounds is carried out in order to shift the optical maxima of compounds in the region of the “therapeutic transparency window”, or in the IR range. The variety of central atoms for which complexes with dipyrrens have been obtained is growing. Thus, at the moment there are various approaches to modifying BODIPY and their analogs to achieve practical results.

Research is actively underway to expand the pool of mechanisms for directed modification of the characteristics of compounds through the implementation a variety of mechanisms for intra- and intermolecular energy transfer. BODIPY and molecular sensors based on them, with the appropriate structural motifs, are capable of controlled transfer of energy, electrons and charge both within one molecule and through space. *Meso*-substituted BODIPYs with bulky aromatic or extended aliphatic fragment are of considerable interest, due to their properties of fluorescent molecular rotors.

The current trend in the chemistry of dipyrrens at the moment is the regulation of monomer-associate / aggregate equilibrium, which leads to reversible changes in the qualitative and quantitative parameters of the spectral characteristics of compounds. The efforts are underway to improve the operational properties of compounds by introducing them into matrices, obtaining hybrid materials and conjugates based on these compounds, and expanding the range of applications for thin films and other solid materials. At the moment, materials have been obtained by introducing BODIPY and their analogs into a wide range of inorganic, primarily silicate, organic and mixed matrices. Based on these compounds, coordination polymers, supramolecular systems of various natures, as well as nanosized particles have been obtained.

The presented report will be devoted to the fields of BODIPY chemistry, which are currently being under investigation in the laboratory of coordination chemistry of linear oligopyrroles at ISUCT. Special attention will be paid to the possibilities of varying the structure of individual compounds and materials for an aimed change of spectral characteristics.

Acknowledgment – The study was supported by a grant from the Russian Science Foundation (project No. 19-73-10107).

e-mail: marfin@isuct.ru

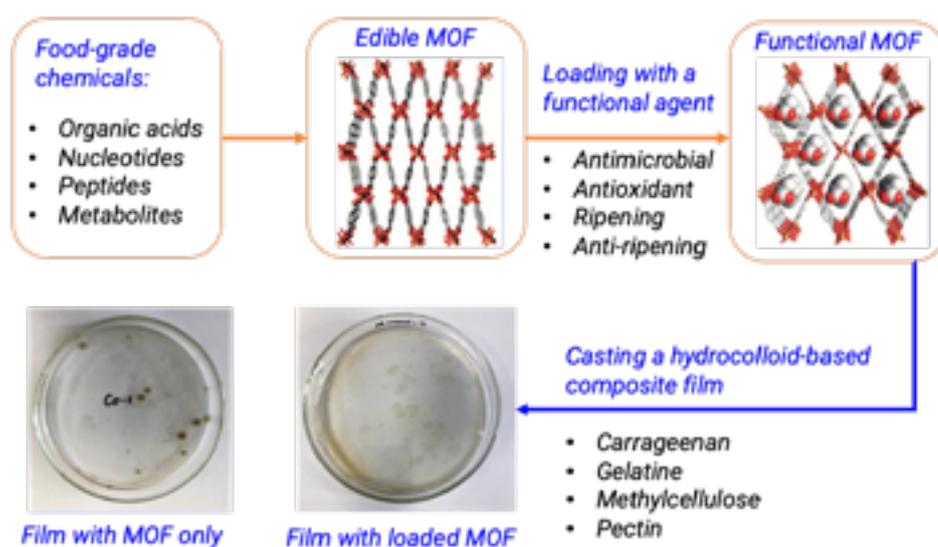


БИОСОВМЕСТИМЫЕ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ: ОТ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ГАСТРОНОМИИ К ФУНКЦИОНАЛЬНОЙ УПАКОВКЕ ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ

В.В. Новиков

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия

Материалы для функциональной («умной») упаковки способны увеличить срок хранения пищевой продукции за счет контролируемого выделения функциональной упаковкой антиоксидантов и повысить ее безопасность к употреблению за счет антибактериальных и других аналогичных веществ, а также индикаторных агентов, сигнализирующих о вероятном бактериальном загрязнении, протекании процессов гниения или длительном пребывании продуктов питания в неблагоприятных условиях. Использование биосовместимых металл-органических координационных полимеров, обладающих антиоксидантными, антибактериальными и сенсорными свойствами, в составе гибридных материалов на основе природных гидроколлоидов позволит разработать полностью безопасную функциональную упаковку продуктов питания, характеристиками которой можно управлять выбором подходящих металл-содержащих узлов, органических линкеров и молекул-гостей.



В докладе будут рассмотрены основные подходы к получению биосовместимых металл-органических координационных полимеров, не представляющих опасность для человека даже в условиях длительного контакта с продуктами питания, а также различные способы внедрения функционального наполнителя в их поры. Наконец, будут подробно освещены способы изготовления композитных пленок на основе таких функциональных материалов и их антибактериальные, антиоксидантные и сенсорные свойства.

Благодарности – Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 20-73-10200).

e-mail: novikov84@ineoc.ac.ru



КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ЛАНТАНИДОВ – КОМПОЗИТЫ НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

В.Т. Панюшкин

Кубанский государственный университет, г. Краснодар, РФ

Материалы для защиты от ионизирующих излучений. Одной из основных трудностей при разработке энергобазы летательных аппаратов, работающих за пределами земной атмосферы, является их защита от ионизирующих излучений. На летательные устройства воздействует солнечное жесткое излучение (поток протонов, электронов и нейтронов). Нами разработаны радиационно-стойкие (500–10000 Мрад) полимерные материалы, модифицированные ионами редкоземельных элементов (РЗЭ). Предложена физико-химическая модель, объясняющая, каким образом ионы РЗЭ способны трансформировать протонное излучение в более мягкое. Так в спектрах люминесценции полимерных пленок, содержащих Eu^{3+} , наблюдается заметное изменение линий, которое объясняется нами наличием большого количества центров люминесценции. При регистрации задержанных спектров и кинетики люминесценции обнаружено, что помимо люминесценции европия(III) наблюдается и люминесценция органических фрагментов полимерных пленок (органических хромофоров). Высказано предположение о наличии множества неэквивалентных центров люминесценции, связанных с изменением симметрии иона Eu^{3+} в полимерной матрице. При теоретическом изучении устойчивости металлополимерных пленок к протонному и жесткому электронному облучению обнаружен значительный эффект в области $38000\text{--}30000\text{ см}^{-1}$, который мы связываем с особенностями строения металлополимерной цепи. При этом при УФ-облучении наблюдается сшивка металлополимерных фрагментов, а при корпускулярном облучении, напротив, разрушение последних. Обнаруженный эффект позволил найти практическое применение разработанных нами материалов.

Светотрансформирующие материалы. Изучение светотрансформирующих свойств направлено на повышение эффективности солнечных элементов (СЭ). Одним из основных способов достижения такого результата является нанесение на поверхность СЭ светопреобразующих покрытий, отвечающих ряду требований. Нами методом центрифужного полива (spin coating) получены тонкие пленки на основе координационных соединений тербия(III), допированного в полимерную матрицу. Изучение спектров возбуждения и испускания фотолюминесценции показало, что пленки, поглощающие свет в области 240–330 нм, переизлучают в области 480–640 нм, где имеется серия максимумов люминесценции, характерных для переходов иона тербия(III). Для полученных пленок были зарегистрированы спектры светопропускания на стекле, для сравнения осуществлялось накопление со спектром пропускания чистого стекла (поскольку отдельно от подложки пленку получить невозможно). Обнаружено, что пленка дает просветляющий эффект (повышение светопропускания на 0,3%). Изучение влияния пленок на эффективность работы трехкаскадных СЭ было осуществлено путем измерений тока короткого замыкания. Обнаружено, что применение наших композитных материалов позволяет осуществлять эффективное переизлучение в зеленую область спектра.

e-mail: panyushkin@chem.kubsu.ru



СТРОЕНИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА O,N-ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ ТЯЖЕЛЫХ АНАЛОГОВ КАРБЕНОВ

А.В. Пискунов^a, К.В. Арсеньева^a, М.Г. Чегерев^b

^a *ФГБУН Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук, Нижний Новгород, РФ*

^b *Научно-исследовательский институт физической и органической химии Южного Федерального университета, Ростов-на-Дону, РФ*

Исследования в области химии тяжелых аналогов карбенов - производных Si(II), Ge(II), Sn(II) и Pb(II) успешно развиваются в последние годы. Все более важную роль приобретают соединения этого типа в координационной химии, где производные они используются в качестве активных реагентов или нейтральных сигма-донорных лигандов в комплексах с переходными металлами. Нарастающее внимание к изучению тяжелых аналогов карбена обусловлено как фундаментальным интересом к процессам комплексообразования и теории природы связи, так и вниманием к этим соединениям как катализаторам процессов трансформации органических молекул.



В докладе сообщается о синтезе, исследовании молекулярного и электронного строения, а также изучении различных химических превращений O,N-гетероциклических производных тяжелых аналогов карбенов, построенных на основе о-амидофенолятных лигандных систем. Показана возможность формирования мономерных, ди-, тетра- и полимерных структур. Установлено, что мономерные гетероциклы обладают высокой степенью ароматичности, которая подавляется процессами димеризации в кристалле. Продемонстрирована способность O,N-гетероциклических тетралинов вступать как в реакции восстановления, так и окисления. В последнем случае могут быть задействованы различные реакционные центры молекул, что приводит либо к образованию парамагнитных тетралинов, либо к окислению низковалентного центра. Показана возможность O,N-гетероциклических металилинов выступать в роли нейтральных лигандов при комплексообразовании с переходными металлами. Обнаружена способность исследуемых соединений катализировать процессы гидроборирования и цианосилилирования альдегидов.

Благодарности – Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда (грант № 17-13-01428)

e-mail: pial@iomc.ras.ru, chemax@iomc.ras.ru

UNUSUAL PHOTOPHYSICAL PROCESSES FOR NEW COMPLEXES OF Ln(III), Zn(II) AND Cu(I) IONS IN SOLID STATE AND SOLUTIONS

Victor F. Plyusnin^a, Julia A. Bryleva^b, Aleksandr V. Mikheyelis^a, Vjacheslav P. Grivin^a, Alexander V. Artem'ev^b, Aleksandr A. Shubin^c

^a*Voevodsky Institute of Chemical Kinetics and Combustion SB RAS, Novosibirsk., RF*

^b*Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry SB RAS, Novosibirsk., RF*

^c*Boreskov Institute of Inorganic Chemistry SB RAS, Novosibirsk, RF*

The interest to bright luminescent of coordination compounds is not weakened, and a lot of publications appeared in recent years devoted to the synthesis and study of luminescence properties of new complexes. This is due to the possible application of its in new technologies using light radiation, for example, as materials for OLED and biosensors.

The report will present data on unusual photophysical processes for new of Ln(III), Zn(II) and Cu(I) complexes [1-5] obtained with the help of picosecond time-resolved luminescence and nanosecond laser flash photolysis.

For the Eu(III) and Tb(III) complexes with chiral phenanthroline-menthol ligands (L), the fluorescence bands of free ligands, their protonated form, and lines of complexes were found in the luminescence spectra (Fig. 1). Quantum-chemical calculations allow to calculate the geometry and absorption spectra of free and protonated ligands and $\text{EuL}_2(\text{NO}_3)_3$ complex.

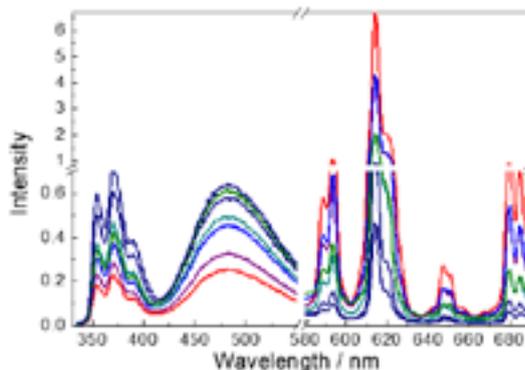


Fig. 1. Luminescence spectra of $\text{EuL}_2(\text{NO}_3)_3$ complex in CH_3CN at different concentrations.

1-7 - $[\text{EuL}_2(\text{NO}_3)_3] \times 10^5 = 8.4, 4.2, 2.10, 1.68, 1.24, 1.06, 0.79$ M, respectively. Excitation of luminescence at 266 nm.

For the Zn(II) (with 2-[6-(3,5-dimethyl-1H-pyrazol-1-yl)-pyrimidin-4-yl]phenol ligand) and Cu(I) (with halide and tris(2-pyridyl)phosphine ligands) complexes the processes of thermally activated delayed fluorescence (TADF) have been investigated. These processes can increase the radiation yield in OLED devices. For all studied complexes, the quantum yields of fluorescence and its kinetic parameters were determined.

1. S.V. Larionov, Yu.A. Bryleva, L.A. Glinskaya, V.F. Plyusnin, A.S. Kupryakov, A.M. Agafontsev, A.V. Tkachev, A.S. Bogomyakov, D.A. Pirayezov, I.V. Korol'kov. *Dalton Transaction*, **2017**, *46*, 11440-11450.
2. A.S. Berezin, K.A. Vinogradova, V.P. Krivopalov, E.B. Nikolaenkova, V.F. Plyusnin, A.S. Kupryakov, N.V. Pervukhina, D.Y. Naumov, M.B. Bushuev. *Chemistry. A Eur. J.* **2018**, *24*, 12790-12795.
3. V.F. Plyusnin, A.S. Kupryakov, A.A. Shubin, V.P. Grivin, Ju.A. Bryleva, S.V. Larionov. *Journal of Luminescence*. **2019**, *214*, 116548.
4. A.Yu. Baranov, A.S. Berezin, D.G. Samsonenko, A.S. Mazur, P.M. Tolstoy, V.F. Plyusnin, I.E. Kolesnikov, A.V. Artem'ev. *Dalton Transactions*, **2020**, *49*, 3155-3163.
5. Yu.A. Bryleva, Yu.P. Ustimenko, V.F. Plyusnin, A.V. Mikheilis, A.A. Shubin, L.A. Glinskaya, V.Yu. Komarov, A.M. Agafontsev, A.V. Tkachev. *New Journal of Chemistry*, **2021**, *45*, 2276-2284.

Acknowledgment - The financial support of the Russian Foundation of Basic Investigation (Grant №20-03-00708 and 20-33-90193) is gratefully acknowledged

e-mail: plyusnin@kinetics.nsc.ru



HYDROPEROXOCOMPLEXES OF P-BLOCK ELEMENTS: SYNTHESIS, STRUCTURE AND APPLICATION

**P.V. Prikhodchenko^a, A.G. Medvedev^a, A.A. Mikhaylov^a, D.A. Grishanov^a, T.A. Tripol'skaya^a,
E.A. Melnik^a, A.V. Churakov^a, and O. Lev^b**

^a*N.S. Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry RAS, Moscow, RUSSIA*

^b*Casali Center of Applied Chemistry, The Hebrew University of Jerusalem, Jerusalem, ISRAEL*

Hydroperoxo complexes have been attracting research attention due to the growing interest in enzymatic mechanisms and biomimetics [1,2]. Hydroperoxo complexation is also becoming more useful for coating technologies where hydrogen bonding accounts for the interaction between nanoparticles and substrate surfaces [3–7]. However, despite this effort and despite the conceived abundance of hydroperoxo complexation in natural as well as on engineered surfaces, the number of structurally characterized hydroperoxo complexes is much lower compared to peroxocomplexes. The paucity of crystallographic data may be partially attributed to the lability of hydroperoxides. Most of the peroxo complexes of transition metals exhibit side-on, non-bridging peroxo coordination with short OO bonds, but when protonated they become highly reactive. Transition metal hydroperoxo complexes are known to be highly reactive oxidants. The same explanation is not relevant for p-block elements, since those exhibit only end-on peroxo coordination. However, a few examples reveal that the higher stability of peroxo over hydroperoxo complexes holds true for p-block elements as well.

Here, we present the first crystal structures of organo Si(IV), Ge(IV), Pb(IV) and Sb(V) hydroperoxo complexes. The Si(IV) and Ge(IV) complexes exhibit hydroperoxo double hydrogen bonding and directed us to screen the crystal structure databases for the abundance of this motif for other p-block and transition metal complexes [8]. The Ph₃PbOOH exhibit hydroperoxo H-bonding with aryl fragment and Sb(V) peroxocomplexes - with adjacent molecules. We show that hydroperoxocomplexes of p-block element can be considered as salts of a dibasic acid - hydrogen peroxide, and exhibit similar properties in H-bond formation.

[1] J. T. Groves, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **2003**, *100*, 3569–3574.

[2] W. Nam, *Acc. Chem. Res.*, 2015, **48**, 2415–2423.

[3] S. Sladkevich, A. A. Mikhaylov, P. V. Prikhodchenko, T. A. Tripol'skaya and O. Lev, *Inorg. Chem.*, **2010**, *49*, 9110–9112.

[4] D. Y. W. Yu, P. V. Prikhodchenko, C. W. Mason, S. K. Batabyal, J. Gun, S. Sladkevich, A. G. Medvedev and O. Lev, *Nat. Commun.*, **2013**, *4*, 2922.

[5] P. V. Prikhodchenko, J. Gun, S. Sladkevich, A. A. Mikhaylov, O. Lev, Y. Y. Tay, S. K. Batabyal and D. Y. W. Yu, *Chem. Mater.*, **2012**, *24*, 4750–4757.

[6] A. A. Mikhaylov, A. G. Medvedev, D. A. Grishanov, S. Sladkevich, Z. J. Xu, K. A. Sakharov, P. V. Prikhodchenko and O. Lev, *Adv. Mater. Interfaces*, **2019**, *6*, 1900368.

[7] A.A. Mikhaylov, A.G. Medvedev, D.A. Grishanov, E. Edison, M. Srinivasan, S. Sladkevich, J. Gun, P.V. Prikhodchenko and O. Lev, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **2020**, *8*, 5485-5494.

[8] A.G. Medvedev, D.A. Grishanov, A.V. Churakov, A.A. Mikhaylov, O. Lev, P.V. Prikhodchenko, *CrystEngComm*, **2020**, *22*, 1922-1928.

Acknowledgements – We thank the Russian Foundation for Basic Research (grant 18-29-19119).

e-mail: prikhman@gmail.com



КОМПЛЕКСЫ КАДМИЯ С АНИОНАМИ АРОМАТИЧЕСКИХ МОНОКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

А.А. Сидоров, И.Л. Еременко

*ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, РФ
sidorov@igic.ras.ru*

Исследование соединений кадмия является закономерным продолжением наших работ, посвященных химии гомо- и гетерометаллических карбоксилатных комплексов 3d-металлов. Данные об условиях образования гомометаллических и, особенно, гетерометаллических Cd-Li, Cd-Mg, Cd-Ca, Cd-Sr и Cd-Ln пивалатных комплексов позволили установить ряд особенностей формирования поляядерных карбоксилатов кадмия и заметные отличия от условий формирования аналогичных соединений 3d-металлов. Анализ полученных результатов и литературных данных показал, что в случае кадмия природа заместителя карбоксилатного аниона гораздо сильнее определяет строение образующихся комплексов, чем это наблюдалось в случае Mn^{II}, Fe^{II}, Co^{II}, Ni^{II}, Cu^{II} и Zn^{II}.

Исследование влияния заместителя карбоксилатного аниона на состав и строение гомо- и гетерометаллических комплексов кадмия было проведено с использованием анионов ароматических монокарбоновых кислот. Этот выбор был определен доступностью и разнообразием производных бензойной кислоты, и перспективами получения фотолюминесцентных материалов, особенно на основе Cd-Ln гетерометаллических соединений. В случае объемных 3,5-ди-трет-бутилбензоатных анионов формировались гетерометаллические комплексы кадмия, в которых независимо от входящих в их состав нейтральных лигандов металлокарбоксилатный остов {Cd₂Ln(OOCR)₇} имел практически постоянную геометрию.

Анионы пентафторбензойной, 2,3,4,5- и 2,3,5,6-тетрафторбензойных и бензойной кислот формировали более разнообразные по своему строению и составу соединения. В случае этих ароматических анионов, не имеющих объемных заместителей, для гомо- и гетерометаллических Cd-Ln комплексов наблюдалась тенденция к формированию необычных координационных полимеров. Было показано, что для одного и того же состава {CdL_n(phen)(OOC₆F₅)₅} возможна кристаллизация в форме молекулярного комплекса [Cd₂L_n(phen)₂(OOC₆F₅)₁₀] или - 1D координационного полимера {Cd₂L_n(phen)₂(OOC₆F₅)₁₀}_n. Движущей силой формирования таких полимеров выступали внутримолекулярные стэкинг-взаимодействия, аналогичные тем, что были исследованы в сокристаллизатах аренов и перфтораренов. Такие внутримолекулярные взаимодействия приводили к разблокированию металлоцентров и формированию, кроме полимеров, гетерометаллических комплексов ранее неизвестного типа [Cd₂L_n(phen)₄(OOC₆F₅)₁₀], в которых хелатирующие лиганды были координированы к каждому атому металла линейного четырехъядерного металлоостова.

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



NIOBIUM AND TANTALUM OCTAHEDRAL CLUSTER HALIDES

Maxim N. Sokolov¹, Maxim V. Shamshurin¹, Enrico Benassi^{2,3} Marta Feliz⁴

¹ *Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry SB RAS, Pr. Lavrentyeva 3, 630090, Novosibirsk, Russia*

² *Dept. of Chemistry, Shihezi University, 280 N 4th Rd, 832000, Shihezi, PR China*

³ *Lanzhou Institute of Chemical Physics, CAS, 10 Tianshui Middle Rd, 730000, Lanzhou, PR China*

⁴ *Instituto de Tecnología Química, Universitat Politècnica de València-Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Avenida de los Naranjos s/n, 46022 Valencia, Spain*

Halide-bridged octahedral clusters of Nb and Ta form discrete complexes $[M_6(\mu-X)_{12}L_6]^z$, where terminal ligand L may or may not be the same as X (typically, X = Cl, Br; rarely, X = F, I, OR). Despite low formal oxidation states of the metal and high oxophilicity of Nb and Ta, they are remarkably robust towards hydrolysis and oxidation. Chemistry of these clusters is experiencing renewed interest due to accessibility of several oxidation states of the cluster cores, which can be exploited for creation of various charge-transfer salts, chemically modified surfaces and extended functional solids. Solid halide clusters of Nb and Ta act as heterogeneous catalysts of isomerization of olefins, dehydrohalogenation, dehydration of alcohols, alkylations, heterocyclizations and other organic reactions.

In this contribution we discuss various aspects of chemistry of these clusters, including preparation, chemical transformations, structural and spectroscopical characterization, electronic structure and photocatalytic studies. A unified approach to large-scale preparation of $(Bu_4N)_2[M_6X_{12}Y_6]$ (M = Nb, Ta; X, Y = Cl/Br, all four combinations), has been developed, synthetic transformations of halide (Y = Cl, Br), cyanide (Y = CN) and isonitrile (Y = RNC) complexes were studied, and novel $\{Ta_6I_{12}\}^{2+}$ cluster family has been added to this class of compounds. The complete series of cyanide derivatives was synthesised by reaction of $K_4[Nb_6X_{18}]$ (X = Cl, Br), $(Et_4N)_2[Ta_6Cl_{18}]$ and Ta_6I_{14} with Bu_4NCN in acetonitrile. The cyanide complexes were further modified into the corresponding isonitrile complexes $[M_6X_{12}(CNR)_6]^{2+}$ (R = Me, Et, Ph) by using CF_3SO_3Me , $(Et_3O)BF_4$ or Ph_2IBF_4 as alkylating or arylating agents. The reaction products were systematically investigated, including X-ray structure analysis, electrochemistry, vibrational spectroscopy (with full assignment of the vibrational modes) and high-level quantum chemical analysis of the electronic structure. The photophysical and redox properties of the $[M_6(\mu-X)_{12}L_6]^z$ clusters are of considerable interest for converting solar light to chemical energy. Irradiation of the $\{M_6X_{12}\}^{2+}$ clusters with visible light in acidic solutions leads to photooxydation of the cluster core and to hydrogen production.

[1] M.V. Shamshurin, M.A. Mikhaylov, T. Sukhikh, E. Benassi, A.R. Tarkova, A.A. Prokhorikhin, E.I. Kretoev, M.A. Shestopalov, P.A. Abramov, M.N. Sokolov. *Inorg. Chem.*, **2019**, 58, 14, 9028.

Acknowledgment - The study was funded by RFBR, project number 20-03-00410. The computational part of this work was carried out thanks to the resources kindly provided by the Siberian Supercomputer Centre (SSCC) ICMMG SB RAS. The technical personnel are also gratefully thanked.

e-mail: caesar@niic.nsc.ru

МОНОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ МАГНЕТИКИ (SIM) НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ И КООРДИНАЦИОННЫХ КОМПЛЕКСОВ ЛАНТАНОИДОВ

А.А. Трифионов^{a,b}, А.О. Толпыгин^{a,b}, А.Н. Селихов^{a,b}, Д.М. Любов^{a,b}, Н.Ю. Радькова^{a,b},
Ж. Лонг^c, Ю. Ларионова^c

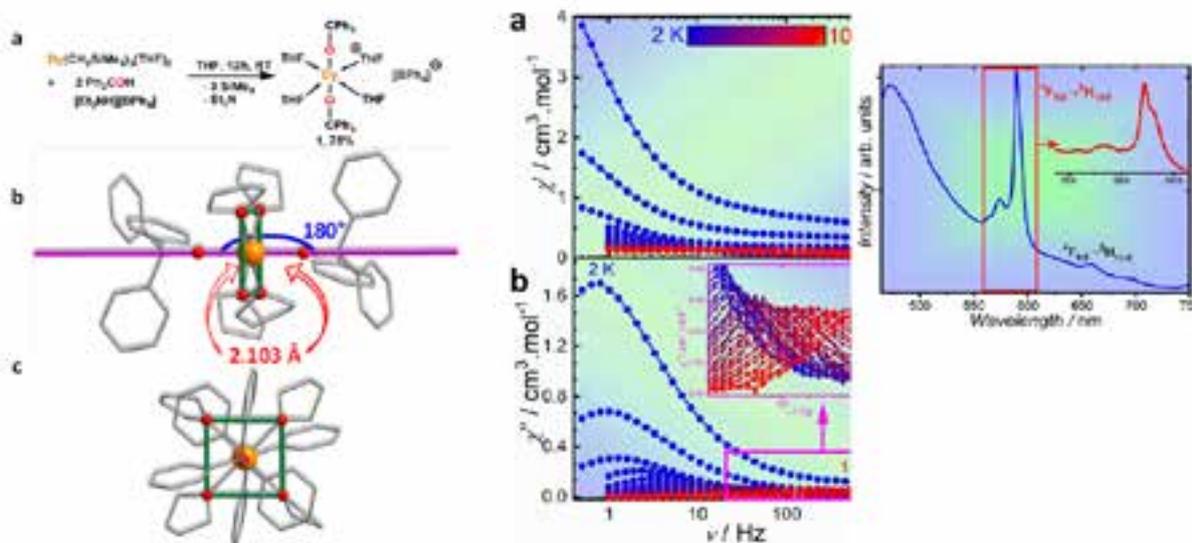
^a Институт металлоорганической химии РАН, Нижний Новгород, РФ

^b Институт элементоорганических соединений РАН, Москва, РФ

^c Institut Charles Gerhardt, Université de Montpellier, Montpellier, France

Синтезирован ряд координационных и металлоорганических комплексов Dy, Tb, Er, Yb, обладающих свойствами молекулярных магнетиков (SIM), а также в ряде случаев и фотолуминесцентными свойствами. Получен ряд катионных комплексов диспрозия, имеющих линейную или квазилинейную структуру, для которых характерна медленная релаксация намагниченности в нулевом поле при температурах до 100 К, а анизотропный барьер имеет величины наиболее высокие среди опубликованных на настоящий момент для координационных соединений диспрозия.

Комплекс $[\text{Dy}(\text{OCPh}_3)_2(\text{THF})_4][\text{BPh}_4]$ наряду с наибольшим значением анизотропного барьера (1385 cm^{-1}) среди известных неметаллоценовых комплексов Dy^{3+} демонстрирует двойную лиганд- и металлцентрированную фотолуминесценцию.



Благодарности – Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект № 17-73-30036-П.

e-mail: trif@iomc.ras.ru

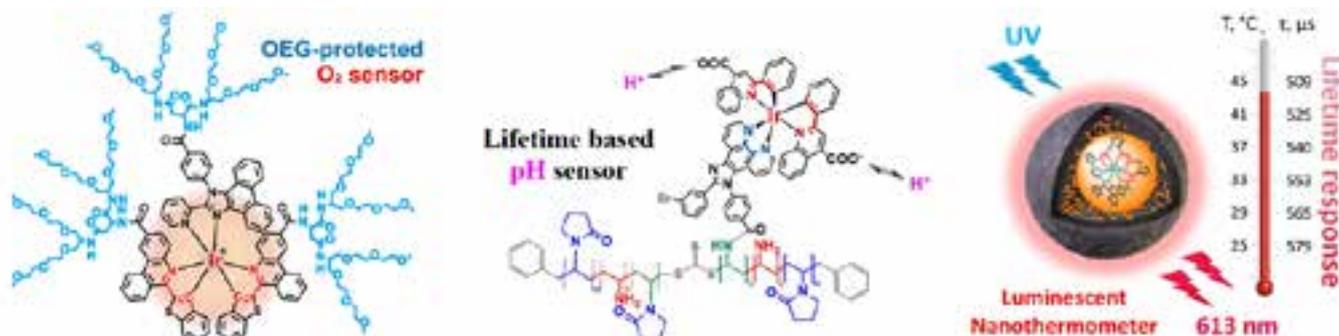


ФОСФОРЕСЦЕНТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ Ir(III) И Eu(III) - СЕНСОРЫ НА КИСЛОРОД, pH И ТЕМПЕРАТУРУ В БИОЛОГИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ

С. Туник ^a

^aИнститут Химии, Санкт-Петербургский Государственный университет, РФ

Фосфоресцентные комплексы переходных металлов и лантанидов способны демонстрировать значимый отклик фотофизических характеристик на вариации концентраций таких компонентов биосистем как кислород, реакционноспособные кислородсодержащие соединения, ионы H^+ , K^+ , Na^+ , Ca^{2+} и многие другие, что составляет основу их применения в качестве неинвазивных высокочувствительных люминесцентных сенсоров в биомедицине, особенно при использовании времязрешенных методов люминесцентной аналитики (например, PLIM -Phosphorescence Lifetime Imaging Microscopy), которые существенно увеличивают чувствительность и точность измерений.[1,2] Однако, для реального применения этого класса эмиттеров в качестве эффективных сенсоров в биологических системах, нужно обеспечить приемлемые отклики фотофизических свойств на изменения целевых параметров в биологически значимых интервалах, достаточную интенсивность эмиссии, биосовместимость и устойчивость сенсоров в физиологических средах, селективность сенсорного отклика в сложных по составу биологических системах, отсутствие значимой токсичности, а для *in vivo* экспериментов необходима также локализация возбуждения и эмиссии в окне прозрачности биологических тканей. На протяжении последних лет в нашей лаборатории ведутся работы по дизайну и синтезу таких сенсоров на базе металлорганических комплексов иридия и европия, нацеленных на измерения концентрации кислорода, pH и температуры в биологических системах с помощью времязрешенной люминесцентной микроскопии.[3,4]



В настоящем сообщении будут представлены общие подходы к получению селективных молекулярных и наноразмерных сенсоров на основе металлорганических фосфоресцентных комплексов иридия и европия и результаты PLIM измерений с использованием этих меток на клеточных линиях различной природы. Также будут описаны основные проблемы применения полученных сенсоров для количественной оценки указанных физиологических параметров как в *in vitro*, так и в *in vivo* экспериментах и пути преодоления возникающих трудностей.

[1] K. Y. Zhang, Q. Yu, H. Wei, S. Liu, Q. Zhao, W. Huang, *Chem. Rev.*, **2018**, 118, 1770–1839.

[2] K. K.-W. Lo, *Acc. Chem. Res.*, 2020, 53 (1), 32–44.

[3] Ju. R. Shakirova, N. N. Shevchenko, et al., *ACS Applied Polymer Materials*, **2020**, 2, 2, 537–547.

[4] I. S. Kritchenkov, A. I. Solomatina, et al., *Molecules*, 2021, DOI: 10.3390/molecules26102898

Благодарности – Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда, грант 19-13-00132.

e-mail: sergey.tunik@spbu.ru



СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ГОМО- И ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРИСТЫХ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИХ КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ

В.П. Федин

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

Металл-органические координационные полимеры (МОКП; metal-organic framework, MOF) являются новым классом пористых координационных полимеров и имеют перспективы широкого применения для создания нового поколения функциональных материалов с улучшенными или уникальными характеристиками. Важным преимуществом МОКП, по сравнению с другими пористыми материалами, является возможность химического дизайна кристаллической структуры пористого каркаса, с заданной геометрией полостей/окошек и расположением функциональных групп на внутренней поверхности. В докладе будут представлены наши результаты [1-5] по разработке методов синтеза микропористых и мезопористых МОКП, установлению их строения методом монокристаллического рентгеноструктурного анализа (в том числе с использованием синхротронного излучения) и изучению функциональных свойств с целью: 1) селективной сорбции и разделения промышленно важных газов, таких как N_2 , CO_2 , CH_4 , CO , этан, этилен, ацетилен; 2) разделения бензола и циклогексана; 3) разделения изомеров ксилолов; 4) изучения их люминесцентных свойств и разработки сенсоров на ионы переходных металлов и некоторые органические соединения, являющиеся загрязнителями окружающей среды.

Особое внимание будет уделено важности определения кристаллической структуры соединений включения типа гость@пористый каркас для объяснения функциональных свойств МОКП.

- [1] A.A. Sopianik et al., *Chem. Commun.*, **2020**, 56, 8241-8244.
- [2] A.A. Sopianik et al., *ACS Applied Materials & Interfaces*, **2021**, 13, 14768-14777.
- [3] M.O. Barsukova et al., *Inorg. Chem.*, **2021**, 60, 2996-3005.
- [4] P.A. Demakov et al., *Inorg. Chem.*, **2020**, 59, 15724-15732.
- [5] M.O. Barsukova et al., *RCS Advances*, **2020**, 10, 38252-38259.
- [6] S. Wu et. al., *Appl. Organometal. Chem.*, **2020**, 35, e6058.

Благодарности - Работа поддерживается грантами РФ (19-73-20087) и РФФИ (18-29-04001).

e-mail: cluster@niic.nsc.ru



МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ С РЕДОКС-АКТИВНЫМИ ДИИМИНОВЫМИ ЛИГАНДАМИ

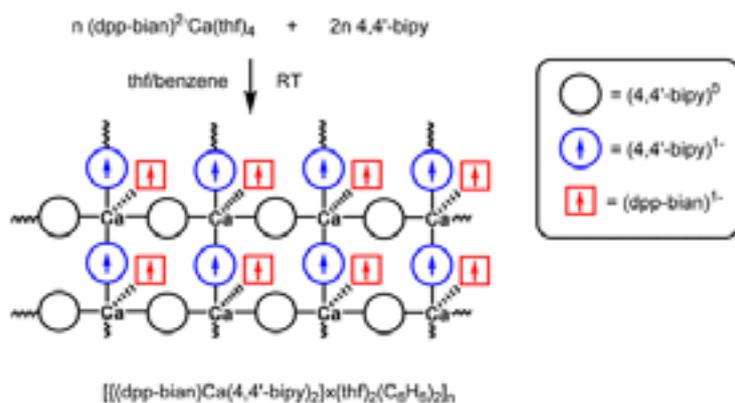
И.Л. Федюшкин^a, Н.Л. Базякина^a, В.М. Макаров^a, Т.С. Копцева^a,
 А.С. Богомяков^b, В.И. Овчаренко^b

^aИнститут металлоорганической химии им. Г.А.Разуваева Российской академии наук,
 Нижний Новгород, РФ

^bИнститут «Международный томографический центр»
 Сибирского отделения Российской академии наук, Новосибирск, РФ

Химия металл-органических координационных полимеров (metal-organic frameworks, MOFs) в настоящее время является самой стремительно развивающейся областью координационной химии. Это неудивительно, поскольку главным преимуществом этих материалов является то, что они могут быть собраны из различных строительных блоков, определяющих их структуру и свойства. Редокс-активные MOFs, в свою очередь, открывают новые возможности в исследовании как фундаментальных, так и прикладных проблем, поскольку на основе таких соединений могут быть созданы новые типы систем транспортировки химических веществ, катализаторы химического синтеза, а также новые наноматериалы, характеризующиеся способностью к переключению их физико-химических характеристик – различные датчики и сенсоры.

Координационные полимеры щелочноземельных металлов с редокс-активным dpp-bian лигандом были получены взаимодействием 4,4'-bipy с мономерными комплексами кальция, стронция и бария. Замена координированных молекул thf в [(dpp-bian)M(thf)₄] на 4,4'-bipy сопровождается переносом электрона от дианиона dpp-bian на 4,4'-bipy и дает соединения, в которых каждый металлический центр координирует два различных N-лиганда, каждый из которых несет неспаренный электрон. Магнитные данные, для полученных структур, указывают на корреляцию взаимного расположения анион-радикальных лигандов с величиной антиферромагнитного обменного взаимодействия между ними [1].



[1] N. L. Bazyakina, V. M. Makarov, S. Yu. Ketkov, A. S. Bogomyakov, R. V. Romyantsev, V. I. Ovcharenko, I. L. Fedushkin, *Inorg. Chem.* **2021**, *60*, 3238–3248.

Благодарности – Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 19-13-00336).

e-mail: igorfed@iomc.ras.ru



ПРОРЫВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ НА ОСНОВЕ КОРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

А.Ю. Цивадзе

ФГБУН Институт физической химии и электрохимии РАН им. А.Н.Фрумкина, Москва, РФ

Разработаны экстракционные системы на основе краун-эфиров и других экстрагентов для разделения изотопов лития и селективного извлечения лития из морской воды, геотермальных вод и рассолов. Показано, что для селективного извлечения лития из растворов краун-эфиры малоэффективны, тогда как для разделения изотопов лития их технологическая эффективность продемонстрирована на каскаде из центробежных экстракторов с обоснованием принципиальной возможности реализации масштабирования технологического процесса. Для селективного извлечения лития из разнообразных растворов более эффективными оказались производные фенолов, тогда как для селективного извлечения скандия из отходов краун-эфиры проявляют достаточно высокую эффективность. Показано влияние особенностей комплексохимического поведения экстрагентов на технологические процессы.

Показаны большие потенциальные возможности координационных соединений для разработки материалов для перспективных технологий водородной энергетики. Разработаны уникальные водородпроизводящие матрицы. Они состоят из катодно поляризованного электрон-ионного проводника в виде тканей, химически капсулированных слоями из активного угля, полимеров и комплексов нольвалентных кобальта, никеля или меди, находящегося между растворами электролитов. В них площадь поверхности, на которой образуется водород, в сотни раз больше площади традиционных электродов. Их использование позволит в 2 – 2.5 раза повысить производительность электролизеров. Разработан также высокоэффективный метод получения водорода разложением боргидрид-иона в высококонцентрированном растворе аквакомплексов боргидрида и гидроксида натрия с использованием неплатинового тканевого катализатора. Использование этого метода позволит решить проблему безопасного и эффективного хранения и транспортировки водорода. Созданы также катализаторы, не содержащие платину, не уступающие платиновым катализаторам по активности и стабильности, на основе которых будут созданы прямые щелочные борогидрид-воздух топливные элементы (ПЩБВТ). Созданные тканевые катализаторы и электроды могут быть использованы для переработки отходов и создания бактерицидных поверхностно активных веществ.

Благодарности – Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России (соглашение о предоставлении гранта №075-15-2020-782)



СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ТЕРМОРАСПАД ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ С N-ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМИ КАРБЕНАМИ

С.С. Шаповалов, О.Г. Тихонова, И.В. Скабицкий, С.Г. Сахаров

ИОНХ РАН, Москва, РФ

N-гетероциклические карбены (NHCs) на основе имидазол-2-илидена являются лигандами, обладающими одновременно сильными σ -донорными и слабыми π -акцепторными свойствами, что позволяет использовать их в качестве стабилизирующих лигандов в химии элементоорганических соединений, катализе и материаловедении [1, 2, 3].

Широкое применение в гомогенном катализе нашел ряд моноядерных соединений, в которых карбеновый лиганд, содержащий стерически нагруженные ареновые заместители при атоме азота, обеспечивает эффективное экранирование металла [4]. Использование в качестве лиганда имидазол-2-илидена с метильными заместителями при атомах азота позволяет снизить температуру термораспада гетерометаллических соединений до 300°C, что позволяет отказаться от фосфинов в составе предшественников гетерогенных катализаторов.

Синтезирован ряд комплексов на основе циклопентаденилжелеза с малообъемными карбенами и показано, что условия проведения реакции позволяют регулировать селективность протекания реакции в сторону образования либо ионных, либо галогенидных комплексов. Установлены закономерности образования и термораспада гетерометаллических комплексов с NHC. Карбеновые комплексы платины, содержащие переходные металлы, образуются в реакции присоединения ацетиленового комплекса $(PPh_3)(NHC)Pt(PhC\equiv CPh)$ по связи металл-галоген и могут быть предшественниками катализаторов окисления спиртов в топливных элементах.

[1] J.C.Y. Lin, R.T.W. Huang, C.S. Lee et al, *Chem. Rev.*, 2009, 109, 3561-3598.

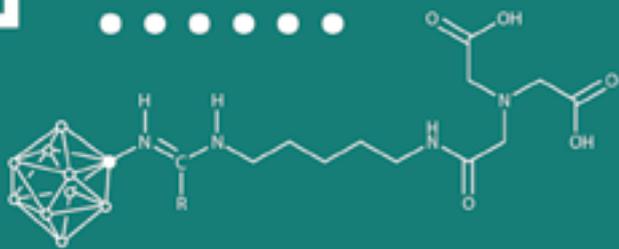
[2] C. Johnson, M. Albrecht, *Coord. Chem. Rev.*, 2017, 352, 1-14.

[3] C. A. Smith, M. R. Narouz, P. A. Lummis et al, *Chem. Rev.*, 2019, 119, 8, 4986–5056

[4] W. Wang, L. Cui, P. Sun et al, *Chem. Rev.*, 2018, 118, 9843-9929.

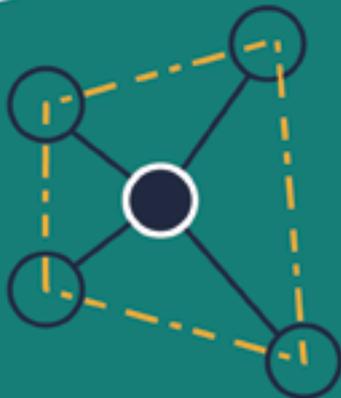
Благодарности – Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 19-33-90199 «Аспиранты»).

e-mail: schss@yandex.ru



УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

XXVIII Международная Чугаевская конференция
по Координационной химии





FRONTIERS IN NOBLE METAL POLYOXOMETALATE SCIENCE

P.A. Abramov

Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry SB RAS, Novosibirsk, Russia

Polyoxometalates (POM) form a unique field of research at the edge of inorganic, coordination and supramolecular chemistry. The main feature of this class of compounds is structural versatility producing an infinite possibilities for the synthesis and modification. This aspect gives an opportunities to tune the structure in order to get an applications in catalysis, material science, biology or spintronics.

This work summarizes the recent progress in noble metal containing polyoxometalate chemistry in our research group and the following research topics will be presented:

1) Several series of silver-molybdate complexes with $L = XR_3$ ($X = P, As, Sb$; $R_3 = Ph_3, Ph_2Py$) and functionalized pyridine-based ligands have been prepared and characterized by structural, spectroscopic, chromatographic techniques, as well as by quantum chemical calculations.

2) The $[(C_6H_6)Ru]_2W_8O_{30}(OH)_2]^{6-}$ hybrid (organometallic-POM) anion was used as a pH-tunable building block to create special conditions for realizing $\pi-\pi$ interactions in the crystal structure. Changing pH of aqueous solution of $Na_6[(C_6H_6)Ru]_2W_8O_{28}(OH)_2 \cdot 16H_2O$ results in isolation of a series of new compounds with different Na^+/H^+ ratio in the cationic composition. All complexes were characterized by single crystal X-ray diffraction analysis and ICP-AES data. The presence of $\pi-\pi$ stacking was detected for moderate-to-highly protonated complexes. The energy of such interactions was calculated to increase in accord to pH increase reaching 10.0 kJ/mol. The electrochemical behavior of $Na_6[(C_6H_6)Ru]_2W_8O_{28}(OH)_2 \cdot 16H_2O$ was studied in 0.5 M Li_2SO_4 , and as a paste electrode component in methanol. Catalytic activity in methanol oxidation was detected

3) Reaction of $Na_9H_4[VNb_{12}O_{40}\{NbO(CO_3)\}_2]$ with $[(C_6H_6)RuCl_2]_2$ (molar ratio $\{VNB_{12}\}:(C_6H_6)Ru = 1:4$) gives a mixture of $[\alpha\text{-}\{(C_6H_6)Ru\}_4VNB_{12}O_{40}]^{7-}$ and $[\alpha\text{-}\{(C_6H_6)Ru\}_3VNB_{12}O_{40}]^{9-}$. Direct acetone diffusion into mother liquor leads to crystallization of $Na_6H[\alpha\text{-}\{(C_6H_6)Ru\}_4VNB_{12}O_{40}] \cdot 41.25H_2O$. This anion has four organometallic fragments coordinated to the α -Keggin type $[VNB_{12}O_{40}]^{15-}$ backbone in different manner. Three $\{(C_6H_6)Ru\}^{2+}$ groups cap triangular faces and one group a rectangular face of $[VNB_{12}O_{40}]^{15-}$. Equilibrated mixture of $[\alpha\text{-}\{(C_6H_6)Ru\}_4VNB_{12}O_{40}]^{7-}$ and $[\alpha\text{-}\{(C_6H_6)Ru\}_3VNB_{12}O_{40}]^{9-}$ was studied by 1H DOSY NMR, HPLC-ICP-AES and HPLC-ESI-MS combined techniques. Direct chromatographic separation of these complexes results in unexpected transformation of both species into $[\alpha\text{-}\{(C_6H_6)Ru\}_5VNB_{12}O_{40}]^{5-}$, isolated and characterized as $Na_5[\alpha\text{-}\{(C_6H_6)Ru\}_5VNB_{12}O_{40}] \cdot 16H_2O$.

4) Reactions of $[Ru(NO)Cl_5]^{2-}$ with pseudotrivalent B- α - $[XW_9O_{33}]^{9-}$ ($X = As^{III}, Sb^{III}$) at 160 °C result in rearrangement of the polyoxometalate backbones into $\{XM_{18}\}$ structures. In the case of arsenic, oxidation of As^{III} to As^V takes place with the formation of a mixture of plenary and monosubstituted Dawson $[As_2W_{18}O_{62}]^{6-}$ and $[As_2W_{17}Ru(NO)O_{61}]^{7-}$ anions. Both a_1 and a_2 and $[As_2W_{17}Ru(NO)O_{61}]^{7-}$ are present in the reaction mixture; pure $[a_2\text{-}As_2W_{17}Ru(NO)O_{61}]^{7-}$ was isolated as Bu_4N^+ salt. In the case of antimony, $[SbW_9O_{33}]^{9-}$ converts into a mixture of $[SbW_{18}O_{60}]^{9-}$ and $[SbW_{17}\{Ru(NO)\}O_{59}]^{10-}$.

Acknowledgements – this work was supported by RSF (grant № 19-73-10027).

e-mail: abramov@niic.nsc.ru



КООРДИНАЦИОННАЯ ХИМИЯ ОКТАДЕКАГИДРО-ЭЙКОЗАБОРАТНОГО АНИОНА $[B_{20}H_{18}]^{2-}$

В.В. Авдеева^a, А.В. Вологжанина^b, Е.А. Малинина^a, Н.Т. Кузнецов^a

^a *Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, РФ*

^b *Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова, Москва, РФ*

В работе обобщены процессы комплексообразования металлов IB- и VIIIБ-групп, Pb(II) с октадекагидро-эйкозаборатным анионом $[B_{20}H_{18}]^{2-}$ в присутствии нейтральных органических лигандов L. Определены условия образования комплексов с кластерным анионом бора в качестве внутрисферного лиганда или противоиона; определено влияние кластерного аниона бора, металла и лиганда на ход процессов комплексообразования и состав и строение образующихся продуктов.

Обнаружено, что реакции комплексообразования меди(I) в присутствии органических лигандов L на воздухе сопровождаются окислением меди(I) до меди(II), так что продуктами реакции являются комплексы меди(II) $[Cu^{II}(Bipy)_3][B_{20}H_{18}]$, $[Cu^{II}(Bipy)_2Cl]_2[trans-B_{20}H_{18}]$.

Описаны комплексы серебра(I) с трифенилфосфином Ph_3P с внешнесферным димерным борным кластером и ряд биядерных комплексов серебра(I) с координированными Ph_3P и анионом $[B_{20}H_{18}]^{2-}$ ($[Ag_2(Ph_3P)_6][trans-B_{20}H_{18}]$, $[Ag_2(Ph_3P)_4][trans-B_{20}H_{18}]$). Среди комплексов с координированным кластером бора впервые для кластеров бора получены комплексы серебра, содержащие связь через мостиковый атом водорода M–H–B.

При изучении реакций комплексообразования золота(III) удалось выделить комплекс $[Au^{III}(Bipy)Cl]_2[B_{20}H_{18}] \cdot CH_3CN$. Комплекс состоит из двух катионных комплексов золота(III) и димерного борного кластера $[B_{20}H_{18}]^{2-}$. Комплексообразование золота(I) в присутствии комплекса $[Au(Ph_3P)Cl]$ в DMF приводит к получению соединения $[Au_7(Ph_3P)_7C][trans-B_{20}H_{18}][Au(Ph_3P)Cl] \cdot DMF$, которое содержит семиядерный кластер золота в катионной части и кластерный анион бора в качестве противоиона.

Проведение реакций комплексообразования в присутствии солей металлов VIIIБ-группы привело к образованию *трис*-хелатных комплексов $[Fe(Bipy)_3][B_{20}H_{18}] \cdot Bipy \cdot 2CH_3CN$, $[Co(Phen)_3][B_{20}H_{18}] \cdot 2CH_3CN$, $[Ni(Phen)_3][B_{20}H_{18}]$, а также биядерного комплекса кобальта(II) с мостиковым атомом хлора $[Co_2(Phen)_4Cl_2][B_{20}H_{18}] \cdot CH_3CN$, который в ДМФА переходит в моноядерный $[CoPhen_2Cl(DMF)]_2[B_{20}H_{18}] \cdot 2DMF$.

Изучена твердофазная обратимая изомеризация димерного кластера бора в монокристалле комплекса серебра с Ph_3P . В исходном комплексе $[Ag_2(Ph_3P)_6][trans-B_{20}H_{18}]$ атом Ag координирует борный кластер по апикальному атому, в комплексе $[Ag_2(Ph_3P)_6][iso-B_{20}H_{18}]$, полученном при УФ облучении кристалла, – по экваториальному. Твердофазная *транс*→*изо* изомеризация наблюдается при УФ облучении кристаллов комплексов свинца(II) с внутрисферным $\{[Pb(Bipy)_2(NO_3)]_2[B_{20}H_{18}]\}$ и внешнесферным $[Pb(Bipy)_3][B_{20}H_{18}]$ димерным кластерным анионом бора.

Благодарности – работа выполнена в рамках государственного задания Института общей и неорганической химии им. Курнакова РАН в области фундаментальных исследований.

e-mail: avdeeva.varvara@mail.ru



МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСЫ ПОРФИРИНОВ КАК СТРУКТУРНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ ЭЛЕКТРЕТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Т.А. Агеева^а, А.С. Горшкова^б, О.И. Койфман^а, В.Д. Румянцева^б, В.В. Фомичев^б

^а*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, РФ*

^б*МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, РФ*

Уникальные свойства металлокомплексов порфиринов, особенно высокозарядных катионов металлов, позволяют рассматривать их как перспективные соединения для формирования полимерных материалов с электретными свойствами. Диэлектрики, способные накапливать и длительно сохранять электрические заряды, широко используются в качестве преобразователей различных видов сигналов в электрические, в создании запоминающих устройств и многих других областях техники и технологии. Обнаружено, что усиление электретного эффекта материала может быть достигнуто за счет включения наноразмерных модифицирующих добавок в полимерную матрицу [1, 2]. В связи с этим целью работы явилось исследование влияния металлопорфиринов на проявление электретных свойств полимерных материалов.

Предложен новый дизайн электретного материала, основанный на интеркаляции металлокомплексов порфиринов, обладающих большим дипольным моментом, в полимер под действием постоянного электрического поля. Синтезирован ряд порфириновых комплексов переходных элементов с «апексной» связью металл–кислород, а именно, комплексы с титанилом и ванадилем, а также комплексы с иодидом висмута(III). Выполнено их исследование методами ИК спектроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, квантовой химии. Установлен характер распределения зарядов на атомах макромолекул, определены значения дипольных моментов. Показано, что в комплексах атом металла играет роль транслятора электронной плотности с атомов азота порфиринового макроцикла на апексные атомы иода или кислорода. Максимальные значения дипольного момента установлены для IВi-этиопорфирина II – 6.47 D и IВi-5,10,15,20-тетракис(пентафторфенил)-порфирина – 3.87 D. Апексная связь металл - кислород в ванадилльном комплексе с этиопорфирином II имеет более выраженный ковалентный характер, в то время как для титанила реализуется структура с некоторым перераспределением электронной плотности на атом кислорода, что повышает полярность «апексной» связи Ti–O и увеличивает дипольный момент макрокомплекса титанила в целом. Рассчитанный дипольный момент комплекса титанила (2.94 D), превышает момент комплекса ванадила (2.32 D). С включением порфириновых комплексов сформированы поливинилацетатные пленки, на которых, при различных частотах и максимальном нагреве до 540К, выполнено исследование диэлектрических свойств и обнаружен ярко выраженный электретный эффект. Полученные результаты открывают перспективы создания нового семейства электретных материалов.

[1] T.A. Ageeva, D.V. Golubev, A.S. Gorshkova, et al., *Macroheterocycles*, **2018**, *11*, 155-161.

[2] T.A. Ageeva, A.A. Bush, D.V. Golubev, et al., *J. Organometallic Chem.*, **2020**, *922*, 121355.

Благодарности – работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 20-03-00244.

e-mail: tageeva@isuct.ru, vdum@mail.ru



СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА И АГРЕГАЦИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ ЛЮМИНОФОРОВ НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСОВ БОРА(III) С ДИПИРРОМЕТАМИ В РАСТВОРАХ, МИЦЕЛЛАХ И ТОНКИХ ПЛЕНКАХ

Л.А. Антина¹, А.С. Шерудилло^{1,2}, В.А. Калинин^{1,2}, М.Б. Березин¹, Е.В. Антина¹

¹Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия

²Ивановский государственный химико-технологический университет

Известно, что комплексы дипиррометанатов бора(III) (BODIPY) являются высокоэффективными биосовместимыми люминофорами. Но использование на практике красителей данного семейства ограничено из-за их склонности к интенсивной агрегации вследствие эффективного π - π -стекинга молекул BODIPY в растворах и твердой фазе. В работе представлено исследование влияния особенностей функционализации BODIPY красителей на особенности их агрегационного поведения в растворах, моно-, мультислойных пленках Лэнгмюра-Шеффера (ЛШ) и полимерных композитах. Показано, что не только природа заместителя, но и позиция его присоединения к структуре BODIPY комплекса оказывают значительное влияние на тип формируемых агрегатов. Как в растворах, так и в ЛШ пленках BODIPY красители с незамещенным *мезо*-метиновым водородом формируют агрегаты Н-типа. Введение простейших протяженных алифатических или арильных заместителей в *мезо*-позицию молекулы BODIPY приводит к формированию преимущественно агрегатов J-типа, а замещение атомов водорода в α - и β -позициях пиррольных циклов вызывает образование смеси агрегатов Н- и J-типа. Введение и варьирование количества стеариновой кислоты в ЛШ пленках красителей позволяет сместить процесс в сторону формирования агрегатов J-типа и/или добиться более однородной поверхности пленок. Поскольку диспергирование красителя в нейтральной матрице аморфного полимера является эффективным способом предотвращения агрегации молекул красителей, нами были получены полимерные пленки и матрицы полиметилметакрилата (ПММА), допированные как BODIPY красителями, так и их смесью с однослойными углеродными нанотрубками (ОУНТ) с расширенным диапазоном поглощения и испускания от видимой до ИК-области спектра. Впервые импрегнирование смеси BODIPY люминофоров и ОУНТ в ПММА проведено в среде сверхкритического диоксида углерода. Исследованы особенности взаимодействия и спектральные характеристики BODIPY красителей и ОУНТ в растворах этанола (в присутствии хелевой кислоты) и ДММА, используемых для иммобилизации люминофоров в матрицу ПММА в среде *sc*-CO₂. С целью дальнейшего применения BODIPY люминофоров в биохимических исследованиях в качестве биомаркеров и ФДТ агентов исследована эффективность солубилизации молекул красителей в водных растворах амфифильным блок-сополимером плуроник F-127, а также получены наноразмерные биосовместимые системы BODIPYМОК (металлоорганический каркас), изучены их структура и спектральные свойства.

Благодарности – исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Ивановской области в рамках научного проекта № 20-43-370011 (в части синтеза люминофоров и исследования систем BODIPY-МОК); финансовой поддержке РФФИ, грант № 18-29-06008_мк (в части исследований композитов BODIPY-ОУНТ)

e-mail: lyubov.antina@mail.ru



ТЕМПЕРАТУРНЫЕ И pH-СЕНСОРЫ НА ОСНОВЕ ФОСФОЛИПИДНЫХ БИСЛОЕВ, ДОПИРОВАННЫХ ПРОИЗВОДНЫМИ ХИНОКСАЛИНОВ

Б.С. Ахмадеев, Т.П. Герасимова, С.А. Кацюба, А.А. Калинин, Л.Н. Исламова, Г.М. Фазлеева, А.Р. Мустафина, О.Г. Синяшин

*ИОФХ им. А.Е. Арбузова - обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН,
Казань, РФ*

Модифицированный метод гидратации тонкой пленки был применен для инкапсулирования структурного ряда производных хиноксалинонов (dye) в бислои на основе L- α -фосфатидилхолина. Наличие бутильных заместителей по сравнению с метильными способствовало лучшему вхождению красителя в бислои.

Полученные бислои PC-dye проявили галохромизм: излучение оказалось чувствительно к изменениям pH в диапазоне 3,0–6,0. Анализ спектрального поведения красителей в смешанных бислоях при различных pH показал значительное влияние электронных эффектов заместителей. Было обнаружено, что на протонирование красителей существенно влияет их расположение в бислоях.

Измерение спектров люминесценции бислоев PC-dye в интервале температур 25–45 °C выявило, что температурным откликом обладают хиноксалиноны с бутильными заместителями. Увеличение температуры приводило к увеличению интенсивности эмиссии, а так же к синему сдвигу полосы испускания. Циклический нагрев и охлаждение бислоев PC-dye выявило частичную необратимость процесса.

В свою очередь спектры люминесценции красителей с метильными заместителями в составе бислоев PC-dye практически постоянны при нагревании. Вероятно, происходит противодействие двух факторов: 1) синий сдвиг и усиление эмиссии при нагреве; и 2) красное смещение и тушение люминесценции, вызванное выталкиванием красителей в бислое к разделу поверхность-вода.

Благодарности – работа выполнена при поддержке гранта РФФ 19-13-00163

e-mail: bulat_ahmadeev@mail.ru



ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КОМПЛЕКСЫ ХРОМА(III) С АТОМАМИ ЛАНТАНИДОВ(III) И АНИОНАМИ ЗАМЕЩЁННОЙ МАЛОНОВОЙ КИСЛОТЫ

**Е.С. Бажина, М.А. Шмелёв, Ю.К. Воронина, М.А. Кискин,
А.А. Сидоров, И.Л. Ерёменко**

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, РФ

Гетерометаллические координационные соединения, содержащие ионы Cr^{III} и Ln^{III}, привлекают интерес исследователей благодаря своим фотофизическим [1] и магнитным свойствам [2]. До настоящего времени Ln^{III}-Cr^{III} комплексы на основе анионов малоновой кислоты и её замещённых аналогов не были известны, хотя данный класс лигандов является удобным инструментом для конструирования полиядерных молекул и координационных полимеров благодаря разнообразию способов координации и возможности варьирования углеводородного заместителя при атоме углерода, соединяющем карбоксильные группы [3]. В данной работе исследовано взаимодействие Cr^{III} с калиевой, натриевой и бариевой солями циклопропан-1,1-дикарбоновой кислоты (H₂cpdc) в соотношении 1 : 3, а полученные соединения протестированы в качестве исходных для синтеза гетерометаллических Ln^{III}-Cr^{III} комплексов.

Найдено, что в реакции Cr(NO₃)₃·9H₂O с K₂(cpdc) формируется 3D-полимерное соединение [KCr(cpdc)₂(H₂O)₂]_n (**1**), образованное бисхелатными анионами [Cr(cpdc)₂(H₂O)₂]⁻, а использование Na₂(cpdc) в аналогичных условиях приводит к образованию 3D-полимера [Na₄Cr(cpdc)₃(H₂O)₆(NO₃)_n] (**2**), содержащего трисхелатные анионы [Cr(cpdc)₃]³⁻. Замена солей щелочных металлов на Ba(cpdc), взятую в том же соотношении, приводит к кристаллизации двух продуктов реакции – 1D-полимера {[Ba₂Cr₂(OH)₂(cpdc)₄(H₂O)₈]}_n·5H₂O (**3**), в структуре которого биядерные фрагменты [Cr₂(OH)₂(cpdc)₄]⁴⁺ связаны катионами Ba²⁺, и 3D-полимера [Ba₂Cr(cpdc)₃(NO₃)(H₂O)₆]_n (**4**), построенного на основе трисхелатных фрагментов [Cr(cpdc)₃]³⁻.

Введение Ln(NO₃)₃·xH₂O (Ln = Gd^{III}, Tb^{III}, Dy^{III}, Ho^{III}, Er^{III}, Yb^{III}) в реакции синтеза **1** и **2** позволило выделить серию изоструктурных соединений {[Ln₂Cr₂(cpdc)₆(H₂O)₉]}_n·7.5H₂O (**5**_{Ln}), которые образованы моноядерными фрагментами {Cr(cpdc)₃}, связанными атомами Ln(III) в 3D-полимерную структуру. При добавлении нитратов лантанидов(III) в реакцию синтеза **3** и **4** формируются 3D-полимеры {[Ba₃Ln₂Cr₄(cpdc)₁₂(H₂O)₂₃]}_n·4H₂O (**6**_{Ln}), в которых полимерные слои {Ln^{III}-Cr^{III}} связаны между собой ионами Ba²⁺. Полученные соединения являются первыми примерами гетерометаллических Ln^{III}-Cr^{III} малонатных комплексов.

[1] Y. Suffren, D. Zare, S.V. Eliseeva, L. Guénee, H. Nozary, T. Lathion, L. Aboshyan-Sorgho, S. Petoud, A. Hauser, C. Piguet, *J. Phys. Chem. C*, **2013**, *117*, 26957-26963.

[2] M. Perfetti, J. Rinck, G. Cucinotta, C.E. Anson, X. Gong, L. Ungur, L. Chibotaru, M.-E. Boulon, A.K. Powell, R. Sessoli, *Front Chem.*, **2019**, *7*, 6.

[3] Е.С. Бажина, Н.В. Гоголева, Е.Н. Зорина-Тихонова, М.А. Кискин, А.А. Сидоров, И.Л. Еременко, *Ж. структ. хим.*, **2019**, *60*, 893-920.

Благодарности – работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 19-73-10181).

e-mail: evgenia-vo@mail.ru



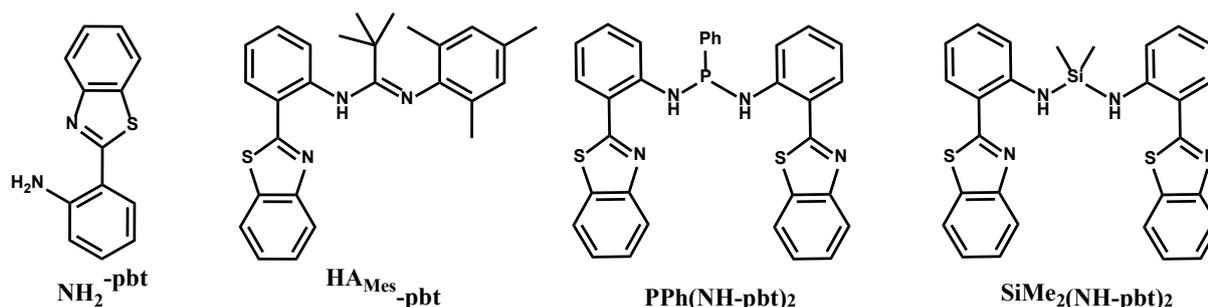
СИНТЕЗ И ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРОИЗВОДНЫХ 2-(2'-АМИНОФЕНИЛ)БЕНЗОТИАЗОЛА И КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С НИМИ

Д.А. Баширов, Е.К. Пылова, Р.М. Хисамов, Т.С. Сухих, С.Н. Конченко

Институт неорганической химии им. Николаева СО РАН, Новосибирск, РФ

Дизайн люминесцентных комплексов переходных металлов – быстро развивающееся направление современной координационной химии. По сравнению с органическими соединениями-флуорофорами их комплексы обладают рядом преимуществ, в частности, более интенсивной эмиссией и изменением её механизма с флуоресцентного на фосфоресцентный. Поэтому разработка методов синтеза координационных соединений с лигандами-флуорофорами, изучение их строения и фотофизических свойств, а также выявление закономерностей состав-строение-свойство являются актуальными задачами координационной химии.

Данная работа посвящена синтезу и изучению свойств производных 2-(2'-аминофенил)бензотиазола ($\text{NH}_2\text{-pbt}$). Органические производные $\text{NH}_2\text{-pbt}$ обладают интересными фотофизическими свойствами, в частности, они проявляют двухполосную эмиссию, вызванную переносом протона в возбужденном состоянии [1]. Координационная химия с лигандами на основе $\text{NH}_2\text{-pbt}$ малоизучена, а сведения о люминесцентных свойствах соответствующих комплексов практически отсутствуют в литературе. В работе были синтезированы три новых $\text{N,N}'$ -донорных производных $\text{NH}_2\text{-pbt}$: амидин (HAMes-pbt), фосфор- и кремний-содержащие бис-амиды ($\text{PPh}(\text{NH-pbt})_2$ и $\text{SiMe}_2(\text{NH-pbt})_2$, соответственно).



Была получена серия соединений $[\text{Zn}(\text{NH}_2\text{-pbt})\text{Hal}_2]$ ($\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) и синтезированы комплексы $\text{Zn}(\text{II})$, $\text{Au}(\text{I})$ и $\text{Y}(\text{III})$ с $\text{N,N}'$ -донорными производными $\text{NH}_2\text{-pbt}$ в протонированной и депротонированной формах. Изучены фотолюминесцентные свойства органических соединений и комплексов цинка с ними. Установлено, что комплексообразование приводит к изменению механизма эмиссии с флуоресценции на фосфоресценцию и/или заметному увеличению интенсивности эмиссии.

[1] H.-W. Tseng, J.-Q. Liu, Y.-A. Chen, Ch.-M. Chao, K.-M. Liu, Ch.-L. Chen, T.-Ch. Lin, Ch.-H. Hung, Y.-L. Chou, T.-Ch. Lin, T.-L. Wang, and P.-T. Chou, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2015**, 6, 1477–1486.

Благодарности – работа выполнена при финансовой поддержке РФФ 21-13-00287

e-mail: bashirov@niic.nsc.ru

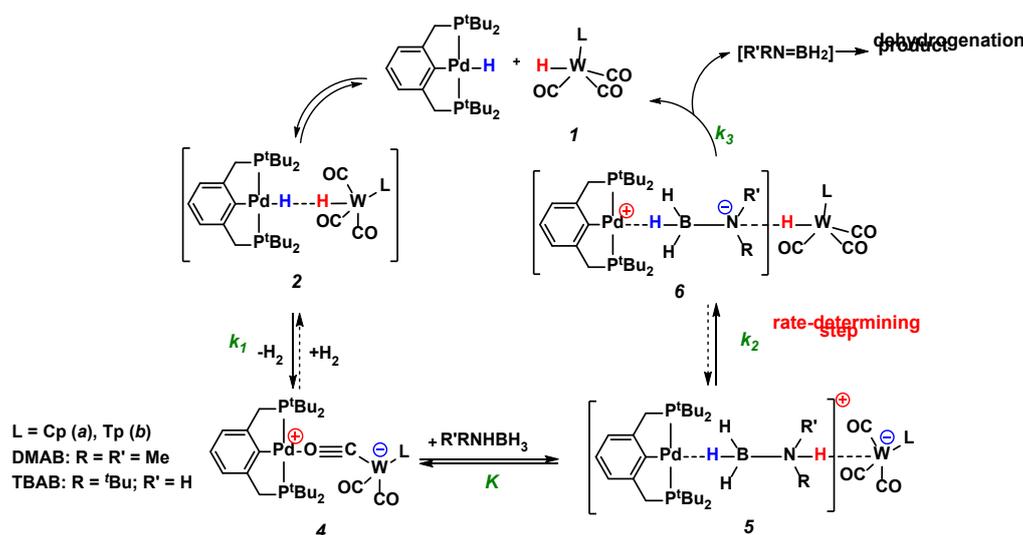


BIFUNCTIONAL ACTIVATION OF AMINE-BORANES BY THE W/PD BIMETALLIC ANALOGS OF «FRUSTRATED LEWIS PAIRS»

N.V. Belkova, E.S. Osipova, E.S. Gulyaeva, E.I. Gutsul, V.A. Kirkina, L.M. Epstein, O.A. Filippov, E.S. Shubina

A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

Metal-catalyzed dehydrogenation became a well-developed route for H₂ production from amine-boranes and new studies keep appearing aiming to optimise the reaction conditions and to control the selectivity in product distribution as dehydrogenative coupling not only produces H₂ as an energy source but also B–N-containing materials. The metal-free catalysts including “frustrated Lewis pairs” (FLPs) are also known but far less numerous. Herein, we show that the bimetallic systems [LW(CO)₂(μ-CO)⋯Pd(PCP)] (**4**) formed by the reaction between basic [(PCP)Pd(H)] (PCP = 2,6-((t-C₄H₉)₂PCH₂)₂C₆H₄) and acidic [LWH(CO)₃] (L = Cp (η⁵-cyclopentadienyl), Tp (k³-hydridotris(pyrazolyl)borate)) [1, 2] act as homogeneous amine-borane dehydrogenation catalysts and explore the impact of hydride and proton transfer steps in the reaction mechanism (Scheme 1).



Scheme 1.

Bimetallic complexes **4** act as “metallic-analogs” of typical main group FLPs. The presence of acidic and basic metal centers in these ionic pairs triggers the cooperative BH/NH bonds activation [3] in contrast to known bimetallic systems featuring metal-metal bond that operate in a concerted way, splitting ONE bond (H₂, C-H, B-H, etc.) between two metals.

[1] V. A. Levina, A. Rossin, N. V. Belkova, M. R. Chierotti, L. M. Epstein, O. A. Filippov, R. Gobetto, L. Gonsalvi, A. Lledós, E. S. Shubina, F. Zanobini and M. Peruzzini, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2011**, *50*, 1367–1370.

[2] E. S. Osipova, N. V. Belkova, L. M. Epstein, O. A. Filippov, V. A. Kirkina, E. M. Titova, A. Rossin, M. Peruzzini and E. S. Shubina, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2016**, 1415–1424.

[3] E. S. Osipova, E. S. Gulyaeva, E. I. Gutsul, V. A. Kirkina, A. A. Pavlov, Y. V. Nelyubina, A. Rossin, M. Peruzzini, L. M. Epstein, N. V. Belkova, O. A. Filippov, E. S. Shubina, *Chem Sci* **2021**, *12*, 3682-3692.

Acknowledgments – this work was supported by the RSF grant № 19-13-00459.

e-mail: nataliabelk@ineos.ac.ru



ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КОМПЛЕКСЫ НА ОСНОВЕ АЦИЛПИРАЗОЛОНАТОВ РЗЭ: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА

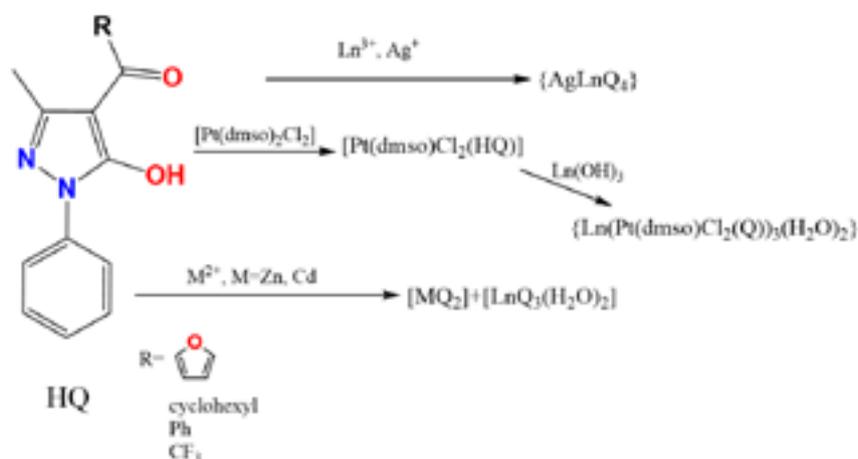
Ю.А. Белоусов^{a,b}, В.Е. Гончаренко^a, М.А. Кискин^c, К.А. Лысенко^a, И.В. Тайдаков^b

^aМГУ имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия.

^bФИАН имени П.Н. Лебедева РАН, Москва, Россия

^cИОНХ имени Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

Ацилпиразолоны – гетероциклические аналоги β-дикетонов, важный класс лигандов в координационной химии РЗЭ. Это связано с легкостью синтеза, устойчивостью комплексов, а также сравнительно высокими значениями энергии триплетного уровня, обеспечивающими эффективную сенсбилизацию люминесценции таких ионов, как Tb³⁺ и Dy³⁺. К «жестким» катионам ацилпиразолоны координируются к РЗЭ через донорные атомы кислорода, образуя хелатные шестичленные металлоциклы. При этом, донорный атом азота остаётся незадействованным в координации.



Комплексом физико-химических методов (РСА, ЯМР, люминесцентная и ИК-спектроскопии, ДТА) нами изучены моно- и гетерометаллические комплексы в системе Ln-M-HQ^R, где М – катионы серебра (I), платины (II), цинка, кадмия. В случае жестких катионов, таких как Zn²⁺ и Cd²⁺ гетерометаллических комплексов не образуется из-за предпочтительной кислородной координации ацилпиразолонового лиганда. «Мягкие» катионы такие как Ag⁺ и Pt²⁺, в образующихся гетерометаллических комплексах, координированы через атом азота ацилпиразолона. Интересно, что при образовании координационных полимеров с ионами серебра сохраняется фрагмент LnQ₄⁻. Платина формирует молекулярные комплексы состава [PtCl₂(DMSO)(HQ)], из которых могут быть получены гетерометаллические соединения [Ln(QPt(dms)Cl₂)₃(H₂O)_n]. Природа d-металла в гетерометаллическом d-f комплексе оказывает влияние на люминесцентные свойства комплексов лантанидов через изменение энергии триплетного уровня, а также благодаря исключению из координационной сферы связей-тушителей люминесценции.

[1] A. First, B. Second and C. Third, *Abbreviated Journal Name*, **2020**, *12*, 345-350.

Благодарности – работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 18-29-04029.

e-mail: belousov@gmail.com

КАРКАСНЫЕ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСЫ НА ОСНОВЕ СИЛ- И ГЕРМСЕСКВИОКСАНОВЫХ ЛИГАНДОВ: ДИЗАЙН И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА

А.Н. Биляченко

Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН), Москва, Россия

Российский университет дружбы народов, Москва, Россия

Каркасные полиядерные металлосил- [1] и гермесквioxаны [2] – популярные объекты исследования в рамках современной элементоорганической химии. Наиболее привлекательной особенностью этих соединений принято считать широкие возможности молекулярного дизайна, в частности реализуемые за счет координационных взаимодействий с дополнительными N,N-, P,P-, N,O-, O,O-лигандами [3]. Также достаточно разнообразны практически важные свойства металлосесквioxанов, включающие каталитическую активность [4], магнитное (SMM) поведение [5], фотофизические эффекты [6]. В докладе будут представлены основные направления работы нашей группы по молекулярному и супрамолекулярному дизайну каркасных металлосесквioxанов, а также результаты исследования их каталитических, магнитных и люминесцентных свойств.

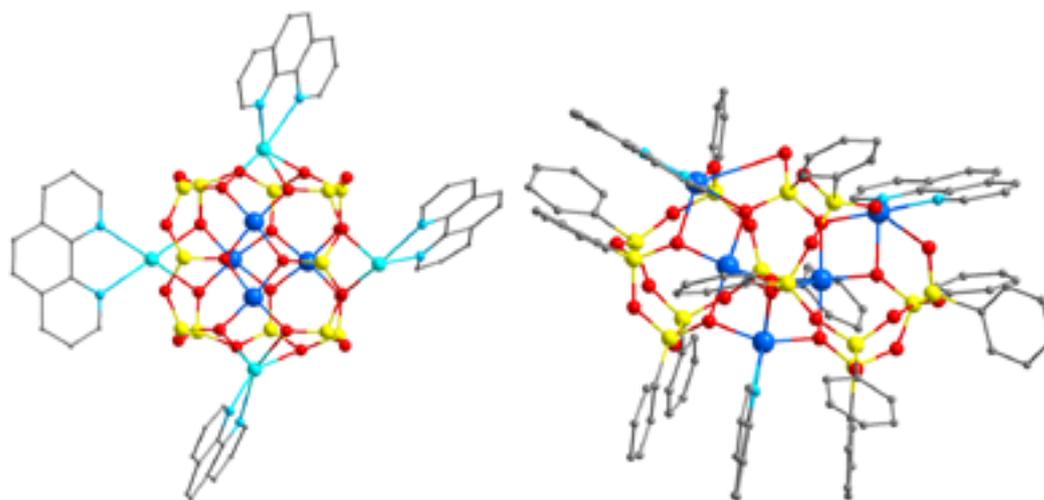


Рис. 1. Примеры молекулярных комплексов медьфенилсилсесквioxанов с 1,10-фенантролином

[1] M. Levitsky and A. Bilyachenko, *Coord. Chem. Rev.* **2016**, *306*, 235-269

[2] M. Levitsky, A. Bilyachenko and E. Shubina, *Coord. Chem. Rev.* **2019**, *386*, 209-239

[3] M. Levitsky et al., *J. Clust. Sci.* **2019**, *30*, 1283–1316

[4] (a) G. Astakhov et al., *Inorg. Chem.*, **2021**, DOI: 10.1021/acs.inorgchem.1c00586; (b) Y.-N. Liu et al., *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 4574-4582

[5] (a) Y.-N. Liu et al., *Inorg. Chem.* **2020**, *59*, 5683-5693; (b) A. Kulakova et al., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2021**, DOI: 10.1002/ejic.202100308

[6] (a) K. Sheng et al., *Sci. China Chem.* **2021**, *64*, 419–425; (b) A. Kulakova et al., *Chem. Eur. J.*, **2020**, *26*, 16594-16598

e-mail: bilyachenko@ineos.ac.ru



CU(II) IONS-INDUCED ASSEMBLAGE OF SILICA NANOPARTICLES AND CARBON DOTS FOR ROS-PRODUCTION SYSTEM CREATION

**O.D. Bochkova^{a,b}, A. Dovjenko^b, S. Fedorenko^a, R. Biktimirova^b, K. Kholin^c,
A. Voloshina^a, A. Mustafina^a**

^a*Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry, FRC Kazan Scientific Center of RAS, Kazan, Russia*

^b*Kazan (Volga region) Federal University, Kazan, Russia*

^c*Kazan National Research Technical University named after A.N. Tupolev - KAI, Kazan, Russia*

Cu-containing nanomaterials are a top of current interest due to their ability to serve as promising candidates for the chemodynamic therapy agents owing to generation of reactive oxygen species (ROS). However, glutathione (GSH) molecules presented in living cells can decrease the therapeutic effect by complex formation with copper-ions or by its radical scavenger function. So optimal concentration ratio of Cu:GSH should be determined.

The present report highlights the coordinative bonds as the driving forces of the self-assembly of green-emitting carbon quantum dots (CDs) facilitated by Cu^{II} ions at the surface of amino-modified silica nanoparticles (SNs-NH₂), resulting in the SNs-NH₂-Cu^{II}-CDs aqueous colloids. It is also demonstrated, the surface exposure of released Cu⁺/Cu²⁺ ions of Cu_(2-x)S cores-doped amino-modified silica nanoparticles (Cu_(2-x)S@SNs) is the reason of CDs adsorption on silica nanoparticles surface.

Samples were characterized by TEM, ESR, DLS, ICP-OES methods, luminescent and UV-vis/DR spectroscopy and fluorescent microscopy.

The results of our work for the first time demonstrate the SNs-NH₂-Cu^{II}-CDs and Cu_(2-x)S@SNs-CDs are the self-boosting ROS-production systems. The ESR measurements demonstrate both hydroxyl, alkyl and alkoxy radicals' formation without any external influence, which are stable during 1 month at least.

However, the chemodynamic activity of SNs-NH₂-Cu^{II}-CDs is not enough for considering them as a promising basis for cancer cells treating, although the flow cytometry and fluorescent microscopy methods reveal SNs-NH₂-Cu^{II}-CDs as efficient cell marker able to stain the cell nuclei. Moreover, CDs provide the enhanced cell internalization and nuclear localization of the Cu_(2-x)S@SNs-CDs. It is the factor beyond the ROS-generation affecting their cytotoxicity through apoptotic mechanism.

It is also demonstrated, that the Cu^{II}-facilitated surface decoration of SNs-NH₂ by the green emitting CDs provides the basis for stimuli responsive fluorescence, which along with the spin trap facilitated ESR technique enables to highlight the impact of GSH concentration on interference between different functions of GSH, such as the complex formation, scavenger of radicals and reducing agent.

Acknowledgements - to RFBR and CNR, project number 20-53-7802A for financial support

e-mail: o.d.bochkova@mail.ru



МЕТАЛЛОПРОМОТИРУЕМЫЕ РЕАКЦИИ КООРДИНИРОВАННЫХ ИЗОЦИАНИДОВ С ПОЛИ- N-НУКЛЕОФИЛАМИ КАК ПУТЬ К НОВЫМ ЦИКЛОМЕТАЛЛИРОВАННЫМ КОМПЛЕКСАМ Pt(II)

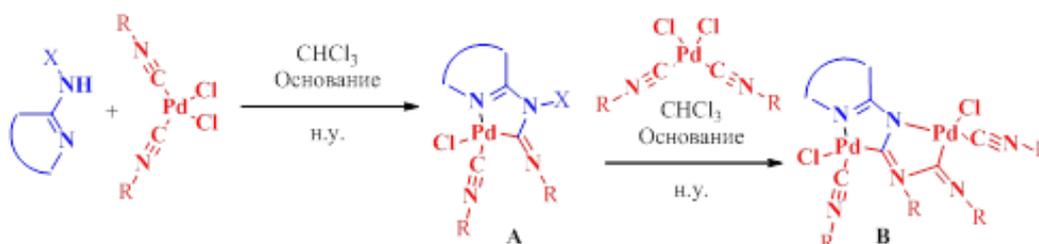
В.П. Боярский, С. Байков, С. Касаткина, А. Михердов, Р. Попов

*Институт химии Санкт-Петербургского государственного университета,
Санкт-Петербург, РФ*

Циклометаллированные комплексы платины привлекают в настоящее время большой интерес исследователей. Это связано с их разнообразными и настраиваемыми фотофизическими свойствами, что обуславливает их широкое применение как легирующих добавок в OLED, фотокатализаторов, биологических меток, оптических сенсоров, нелинейных оптических материалов, твердотельных светоизлучающих электрохимических ячеек и агентов для фотодинамической терапии. Эти фотофизические свойства связаны с наличием сильного σ -донорного атома углерода циклометаллирующей группы и акцепторных π -орбиталей гетероатомного кольца.

В литературе описано множество комплексов платины(II) с циклометаллирующими ($C^{\wedge}N$)-лигандами, для образования которых обычно требуется селективная внутримолекулярная активация связи $N^{\wedge}C-X$ ($X = H$, галогенид). Зачастую необходимость такой активации сужает круг возможных продуктов. Поэтому представляет интерес поиск альтернативных способов создания подобных металлациклов. Одним из таких методов может являться реакция *бис*(изоцианидных) комплексов платины(II) с поли-*N*-нуклеофилами.

В данной работе мы сосредоточились на таком виде поли-*N*-нуклеофилов, как 2-амино-азагетероциклы и их производные. Выбор таких объектов исследования обусловлен тем фактом, что в результате реакции образуются циклометаллированные комплексы платины, которые содержат в своем составе не только металлацикл, но и азагетероциклический фрагмент. Мы показали, что реакция с самыми различными видами подобных нуклеофилов протекает в очень мягких условиях в присутствии слабых органических оснований. В зависимости от типа нуклеофила и соотношения реагентов могут образовываться как моноядерные комплексы типа **A**, так и биядерные соединения типа **B** (Схема):



Благодарности – Работа выполнена на средства гранта РФФ № 19-13-00008.

e-mail: v.boiarskii@spbu.ru



ON THE ROLE OF COMPLEX HYDRIDES IN MECHANOCHEMICAL SYNTHESIS OF BINARY POLYMERIC METAL HYDRIDES

G.A. Buzanov, N.N. Mal'tseva, K.Yu. Zhizhin

Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the RAS

Mechanochemical activation is an effective method for both synthesis and targeted modification of different classes solids properties. This is feasible due to the possibility of varying a wide range of parameters of the mechanochemical activation process, such as the parameters of mechanical load on solid reagents, process duration and temperature, reagents mole ratio, the usage of an inert or reactive gas environment during the activation process, and a large variety of other factors.

In particular, of a special concern for the chemistry of inorganic hydrides and related materials science field of hydrogen-containing systems, which are important from a practical point of view, is the possibility of polymeric metal hydrides synthesis esp. AlH_3 , MgH_2 , ZnH_2 , the preparation of which by direct hydrogenation of metals is impossible (Al, Zn) or difficult (Mg). In this case, exchange reactions with the use of binary precursors widely available in pure form – anhydrous metal halides MHal_x ($\text{M} = \text{Mg, Al, Zn, etc.}$) and hydrides $\text{M}'\text{Hy}$ ($\text{M}' = \text{Li, Na, Ca}$) are of great potentialities. As was shown for the synthesis of AlH_3 [1], one of the most important factors ensuring the production of a pure target product (alane) with a good yield is the ratio $n(\text{H}') : n(\text{Hal})$ at a particular stage of mechanochemical treatment.

In this work, for the Li-Al-H system, important in practical terms, for the first time, the data on phase equilibria involving complex aluminum hydrides are systematized and presented as a key fragment of the x-y-projection of the complete P-T-x-y-phase diagram. The possibility of similar strategy usage, employed for mechanochemical alane synthesis (via complex hydrides), for the effective synthesis of other hydride compounds, including binary ones, as well as suggested and experimentally observed reaction pathways, are discussed.

[1] I.H. Hlova et al. 2014, Faraday Discussions, 170, DOI 10.1039/C3FD00161J

Благодарности – Acknowledgement- current research was financially supported by Council for Grants of the President of the Russian Federation, project MK-5992.2021.1.3.

e-mail: gbuzanov@yandex.ru



КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ В ПРОЦЕССЕ СОРБЦИИ ИОНОВ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ И ЗОЛОТА ХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННЫМИ КРЕМНЕЗЕМАМИ

Т.У. Буслаева^a, Г. Эрлих^b, Е. Волчкова^a, П. Мингалев^b, Н. Боднар^a, Н. Панина^c

^aМИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Россия

^bМГУ, Химический факультет, Москва, Россия

^cСанкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, Россия

В настоящем докладе обобщены результаты исследований по сорбции ионов платиновых металлов и золота из различных сред химически модифицированными кремнеземами и комплексообразованию в процессе сорбции, выполненных при непосредственном участии доктора химических наук Генриха Владимировича Эрлиха, вклад которого в решение проблемы синтеза этих сорбентов трудно переоценить. Благодаря структуре модифицированных кремнезёмов – обычно для их синтеза используют мезопористые кремнезёмы со средним диаметром пор более 10 нм – сорбенты не изменяют своего объема в водных и органических средах и обладают высокими массообменными характеристиками, т.е. сорбционно-десорбционное равновесие при их использовании устанавливается намного быстрее по сравнению с сорбентами на полимерной основе [1]. Указанное обстоятельство стало принципиальным для осуществления колоночных процессов извлечения и разделения веществ, прежде всего, для селективного выделения ионов платиновых металлов.

Представлены результаты оптимизации структуры и синтеза кремнезёмных сорбентов с закрепленными N-, S- и N, S-комплексообразующими и ионообменными группами для извлечения платиновых металлов из HCl в диапазоне концентраций от 0.1 до 6 М. Кремнезём с закрепленными диалкил- и алкил(арил)сульфидами с гидрофильными (-ОН, -СООН) заместителями обеспечивает селективное извлечение Pd(II) за счет его комплексообразования с закрепленными лигандами. Извлечение и разделение Pt(IV), Rh(III), Ir(IV) эффективно достигается ионным обменом на N-содержащих сорбентах, причем наилучшим является кремнезём с закрепленным полиимином. Привитые N, S-содержащие лиганды обладают смешанным сорбционным механизмом, который снижает селективность выделения ионов платиновых металлов. При сорбции ионов Au(III) происходит его восстановление до Au(I). Структура синтезированных сорбентов и механизм сорбции подтверждены методами ИК, УФ-ВИС и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Проведено моделирование структуры серосодержащих сорбентов и их комплексов с Pd(II), Pt(II) и Pt(IV) квантово-химическим методом DFT M06 в базе def2tzvp в газовой фазе и с учетом растворителя H₂O. Показано, что наиболее эффективной оценкой сорбционной способности исследуемых сорбентов является сопоставление относительных изменений энергий Гиббса в реакциях $[MCl_n]^{2-} + 2RSR' \leftrightarrow [M(RSR')_2Cl_{n-2}] + 2Cl^-$. Установлено, что для этих процессов чрезвычайно важными являются эффекты влияния растворителя.

[1] Trends in Sorption Recovery of Platinum Metals: A Critical Survey, *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, **2017**, 62, 1797–1818.

e-mail: buslaevatm@mail.ru



СИНТЕЗ, СПЕКТРАЛЬНЫЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КАТИОННЫХ АЦЕТИЛАЦЕТОНАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПАЛЛАДИЯ С ИМИНОПИРИДИНОВЫМИ ЛИГАНДАМИ

М.В. Быков, Д.С. Суслов, М.В. Пахомова, З.Д. Абрамов, А.В. Сучкова

ФГБОУ ВО «ИГУ», Иркутск, РФ

В данной работе представлен синтез ряда катионных ацетилацетонатных комплексов палладия с иминопиридиновыми лигандами состава $[Pd(acac)(PyC(H)=N-R)]BF_4$ (где R = $(CH_2)_2OMe$, $(CH_2)_3OMe$, $2,6-(Me)_2C_6H_3$, $2,4,6-(Me)_3C_6H_2$, $2,6-(iPr)_2C_6H_3$). Синтезированные комплексы были охарактеризованы методами ЯМР- и ИК-спектроскопии, элементного анализа, а также методом ESI-MS и DFT-расчетами. Каталитические системы на основе полученных комплексов проявили активность в полимеризации норборнена.

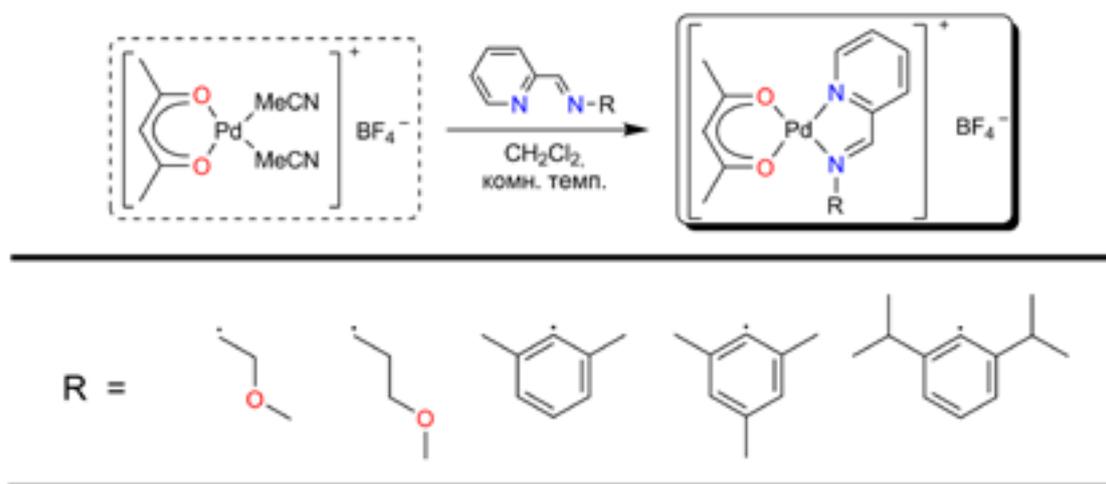


Схема 1. Синтез комплексов состава $[Pd(acac)(PyC(H)=N-R)]BF_4$.

Синтез комплексов палладия (II) осуществлялся методом лигандного обмена путем взаимодействия $[Pd(acac)(MeCN)_2]BF_4$ с одним эквивалентом иминопиридинового лиганда (схема 1). Данные полученные 1H , ^{13}C , ^{15}N ЯМР спектроскопии подтверждают предполагаемые структуры. Отнесение сигналов в спектрах было уточнено с помощью НМВС ЯМР. По данным ИК-спектроскопии полосы валентных колебаний $C=N$ связей, как в пиридиновом, так и в иминовом фрагменте, смещаются в область меньших частот при координации к палладию. Каталитические системы на основе синтезированных комплексов палладия в сочетании с эфираом триторида бора проявляют активность в полимеризации норборнена (от 10^4 до 10^5 г полимера $(\text{моль Pd})^{-1} \text{ч}^{-1}$). Кроме того, синтезированные комплексы проявили активность в тестовых экспериментах по гидроаминированию фенилацетилена анилином.

Благодарности – исследование выполнено в рамках базовой части государственного задания в сфере научной деятельности Минобрнауки России (FZZE-2020-0022). Быков М.В. выражает благодарность Минобрнауки РФ за финансовую поддержку (Приказ № 54 от 26 января 2016 года «О назначении стипендии Президента Российской Федерации молодым ученым и аспирантам, осуществляющим перспективные научные исследования и разработки по приоритетным направлениям модернизации российской экономики, на 2021-2023 годы»).

e-mail: bykov@chem.isu.ru



СИНТЕЗ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ТЕТРАСУЛЬФИДА ДИХРОМА ЖЕЛЕЗА, ЛЕГИРОВАННОГО СЕРЕБРОМ

П.Н. Васильев, Г.Г. Шабунина, Е.В. Бушева, Т.Г. Аминов, Н.Н. Ефимов

Институт общей и неорганической химии им.Н.С. Курнакова РАН, Москва, РФ

Интерес к хромхалькогенидным шпинелям, одним из которых является FeCr_2S_4 , обусловлен тем, что они обладают уникальными свойствами, такими как колоссальное магнитосопротивление [1], магнитоэлектрика [2], гигантское вращение Керра, и показывает при низких температурах необычное поведение, известное как комплексное орбитальное состояние [3].

Способность шпинельных соединений к образованию протяженных твердых растворов при замещении в катионных и анионной подрешетках обеспечивает большой диапазон магнитных и полупроводниковых свойств. При этом тип проводимости может изменяться от полупроводникового до металлического, а магнитное поведение от ферри- или ферромагнитного до спин-стекольного или антиферромагнитного. Синтезированы твердые растворы $\text{Fe}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ ($0 < x < 0.5$), полученные при легировании тioxромита FeCr_2S_4 . По излому на зависимости параметра элементарной ячейки от состава образца определена граница области гомогенности соединения, которая лежит при $x=0.22$. Магнитные свойства изучались в температурном интервале 4-300 К и в магнитном поле $H=50$ Э. Все твердые растворы на основе тетрасульфида дихрома железа остаются ферримангнетиками со свойственным ему при низкой температуре состоянием, близким к состоянию спинового стекла. Замещение железа ионами серебра приводит к увеличению температуры Кюри от 185 К ($x=0$) до 203 К ($x=0.22$) с практически линейной скоростью, равной 0.9 К, при изменении состава образца на величину $\Delta x=0.01$. Определены моменты насыщения. Наблюдаемая при легировании повышение температуры Кюри в $\text{Fe}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ скорее всего обусловлено дополнительным обменом через носители тока – дырки (Cr^{4+}) в широкой валентной зоне FeCr_2S_4 . При больших степенях легирования ослабление взаимодействия обусловлено уменьшением концентраций как Cr^{3+} , так и Fe^{3+} , связанных антиферромагнитно по схеме А-S-B.

[1] A.P. Ramirez, R.J.Cava, J Krajewsky, Nature, **1997**, 386, 156-159.

[2] S. Weber, P.Lunkenheimer, R.Fishtl et al., Phys. Rev. Lett., **2006**, 96, 157202.

[3] A. Krimmel, M. Miicksh, V. Tsurkan et al, Phys. Rev. Lett., **2005**, 94, 237402.

Благодарности – исследование выполнено при финансовой поддержке РФФ в рамках научного проекта № ____. Исследования проведены с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

e-mail: anubisvas@gmail.com



КОМПЛЕКСЫ МЕТАЛЛОВ СО СТЕРИЧЕСКИ ЗАТРУДНЕННЫМИ ФТАЛОЦИАНИНОВЫМИ ЛИГАНДАМИ. СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

А.У. Вашурин

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, РФ

Комплексы *d*- и *f*-металлов с фталоцианиновыми лигандами являются перспективными соединениями при создании материалов с управляемыми фотофизическими, фотохимическими свойствами, а также каталитической и сенсорной активностью [1-2]. Наличие перспективных физико-химических свойств металлофталоцианинов прежде всего обусловлено спецификой координационного центра макромолекулы и ее функционального окружения. Природа заместителей в периферических и непериферических положениях фталоцианинового макроцикла с одной стороны определяет их растворимость в различных средах, с другой – возможность формирования олигомерных и полимерных молекулярных систем, сохраняющих заданные физико-химические свойства за счет ионных, координационных и ковалентных взаимодействий [3-4].

Кроме того, природа заместителей в макроциклическом остове может определять возможность получения различных материалов с участием металлофталоцианинов. Нами ранее было показано, что перспективной в данном случае является иммобилизация макроциклов на неорганические носители, например, кремнезем [5]. Следует отметить, что в этом случае существенное влияние на физико-химические свойства получаемых материалов оказывает не только набор функциональных групп в составе заместителя, но и их пространственное расположение [5].

В докладе приводится синтез широкого ряда перспективных комплексов *d*- и *f*- металлов с фталоцианиновыми лигандами, содержащими в периферических и непериферических положениях функциональные группы (циано-, сульфо-, нитроциклогексильные фрагменты и др.), отделенные от макроциклического остова спейсерными феноксильными цепочками различной протяженности. Дается анализ взаимосвязи между природой спейсерного фрагмента макроциклов и их агрегационными, спектральными, люминесцентными свойствами, а также процессами молекулярного комплексообразования в жидкофазных системах.

[1] O. Koifman, T. Ageeva, I. Beletskaya et al., *Macroheterocycles*, **2020**, *13*, 311-467.

[2] H. Lu and N. Kobayashi, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 6184-6261.

[3] W. Ji, T.-X. Wang et al., *Coord. Chem. Rev.*, **2021**, *439*, 213875.

[4] A. Kumar, V.K. Vashistha and D.K. Das, *Coord. Chem. Rev.*, **2021**, *431*, 213678.

[5] A. Vashurin, Y. Marfin, I. Tarasyuk et al., *Appl. Organomet. Chem.*, **2018**, *32*, e4482.

Благодарности – работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 17-73-20017)

e-mail: vashurin@isuct.ru

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ГИБРИДЫ НА ОСНОВЕ ПОРФИРИНАТОВ ЦИНКА(II) И РУТЕНИЯ(II) И ГЕКСАЯДЕРНОГО ЙОДИДНОГО КЛАСТЕРА МОЛИБДЕНА(II)

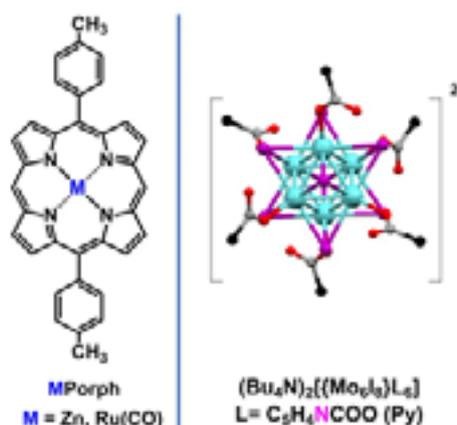
**М.В. Волостных^a, Г.А. Киракосян^{a,b}, А.А. Синельщикова^a, Ю.Г. Горбунова^{a,b},
М.Н. Соколов^c, А.Ю. Цивадзе^{a,b}**

^aФедеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, РФ

^bФедеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, РФ

^cФедеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, РФ

Методом супрамолекулярной сборки получена серия гибридных органо-неорганических комплексов на основе двух фотоактивных компонентов: гексаядерного йодидного кластера молибдена(II) ($\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{Py})_6$) и дитолил-замещенных порфиринов цинка(II) (ZnPorph) [1] и рутения(II) ($\text{Ru}(\text{CO})\text{Porph}$) A_2 -типа (Рис.1).



Кластер с соответствующими шестью терминальными лигандами (4-пиридинкарбоновая кислота) координируется атомами азота к катиону металла в тетрапиррольном макроцикле, образуя связи $\text{Npy} \dots \text{M}$ ($\text{M} = \text{Zn}(\text{II}), \text{Ru}(\text{II})$), что приводит к формированию комплексов $\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{Py})_6(\text{MPorph})_{2-6}$ в растворах некоординирующих растворителей (CH_2Cl_2 или CHCl_3). Строение и состав полученных кластер-порфириновых гибридов в растворах исследованы методами 1D и 2D (COSY, DOSY) ЯМР и спектрофотометрического титрования. Установлено, что если в качестве металлоцентра в тетрапиррольном макроцикле выступает катион цинка(II), то образуются лабильные связи $\text{Npy} \dots \text{Zn}$. Молекулы компонентов участвуют в быстром обмене, и в растворе одновременно присутствуют формы разного строения, среди которых комплекс $\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{Py})_6(\text{ZnPorph})_2$ наиболее устойчив. Однако, в кристаллическом виде удалось получить монокристаллы не только $\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{Py})_6(\text{ZnPorph})_2$, но также и $\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{Py})_6(\text{ZnPorph})_6$, и охарактеризовать РСА.

Вследствие образования более прочной координационной связи $\text{Npy} \dots \text{Ru}$ (по сравнению с цинковыми аналогами) гибридные комплексы на основе порфирирата рутения(II) обладают большей стабильностью и различимы в растворе. С помощью методов ЯМР-титрования, а также диффузионно-упорядоченной (DOSY) ЯМР-спектроскопии при изменении соотношения кластер:порфирин от 1:1 до 1:8, показана поэтапная сборка гибридов различного строения $\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{Py})_6(\text{Ru}(\text{CO})\text{Porph})_{2-6}$.

[1] M. V. Volostnykh *et al.*, *Dalton Trans.* **2019**, 48, 1835-1842.

Благодарности – работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 21-73-00284.

e-mail: marinavolostnykh@gmail.com



ХИРАЛЬНЫЕ *P,S*-БИДЕНТАТНЫЕ ЛИГАНДЫ ФОСФИТНОЙ ПРИРОДЫ В КООРДИНАЦИИ И КАТАЛИЗЕ

К.Н. Гаврилов^a, В.С. Зимарев^{a,b}, Н.С. Гулюкина^{a,b}

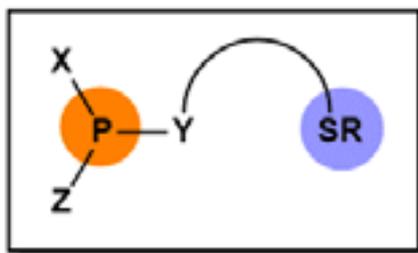
^a РГУ имени С.А. Есенина, Рязань, РФ

^b Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, РФ

Развитие энантиоселективного металлокомплексного катализа во многом определяется успехами в области дизайна и синтеза фосфорсодержащих индукторов хиральности. Это обусловлено возрастающей потребностью в новых эффективных лигандах, удобно получаемых из доступных энантиоцистых исходных соединений; необходимостью увеличения массива экспериментальных данных, значимых для установления закономерностей переноса хиральности в металлокатализе; важностью преодоления патентных ограничений на использование ряда известных лигандных групп.

Значительный вклад вносят хиральные лиганды фосфитной природы. Эти соединения с тремя Р–О и (или) Р–N связями достаточно несложно и с высоким выходом получают путем одностадийного фосфорилирования распространенных энантиоцистых предшественников, не требующего их предварительной модификации. Соответственно, посредством простых реакций конденсации становится возможным получение обширных лигандных серий, в том числе с привлечением приемов параллельного и твердофазного синтеза. Кроме того, соединения фосфитного типа выгодно отличаются устойчивостью к окислению, выраженной π -акцепторной способностью, хорошей растворимостью соответствующих металлокомплексов в широком спектре сред для проведения каталитических реакций и невысокой стоимостью.

Лиганды фосфитной природы с периферийными сульфидными функциями выгодно отличаются от других гетеробидентатных фосфорсодержащих соединений мягкой льюисовской основностью сульфидного донорного центра, его большим *транс*-эффектом по сравнению с N- и O-донорными центрами, а также способностью обеспечивать выраженную асимметрию окружения металлического центра. Тем не менее, на сегодняшний день этот класс индукторов хиральности получил меньшее развитие, чем *P,N*- и *P,O*-лиганды. Проанализирован вклад *P,S*-бидентатных лигандов фосфитного типа в координационную химию Pd(II), Rh(I) и Ir(I), а также в асимметрические реакции с участием таких металлокомплексов.



Благодарности – Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФ в рамках научного проекта № 19-13-00197.

e-mail: k.gavrilov@365.rsu.edu.ru



ХАЛЬКОЦИАНИДНЫЕ КЛАСТЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ РЕНИЯ – КОМПОНЕНТЫ КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ

Я.М. Гайфулин, Ю.М. Литвинова, Ю.В. Миронов

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

Значительную часть современной неорганической химии составляет область исследования координационных полимеров. Эти соединения, в которых катионы металлов связаны с помощью органических или неорганических лигандов-линкеров в полимерные структуры различной размерности, интересны как с точки зрения структурной химии, так и с целью изучения разнообразных физико-химических свойств. В то время как начальный период развития химии координационных полимеров характеризовался интенсивным усложнением геометрии линкеров, в настоящее время наблюдается растущий интерес к использованию все более сложных металлоцентров в качестве основы для получения полимеров со сложной топологией или определенными свойствами.

На протяжении нескольких последних лет мы изучаем координационные полимеры на основе халькоцианидных кластерных комплексов рения. В этих соединениях несколько атомов рения связаны ковалентными связями, формируя тетраэдрический или октаэдрический полиэдр. Грани полиэдра координированы «внутренними» халькогенидными лигандами, а апикальные лиганды представлены амбидентатными цианидными анионами. Геометрически жесткое кластерное ядро и высокая химическая стабильность делает такие кластеры аналогами моноядерных цианометаллатов, однако вариативность ориентации цианидных лигандов в зависимости от геометрии металлоцентра не имеет аналогов среди моноядерных комплексов. Кроме того, кластерные комплексы проявляют ряд физико-химических свойств, представляющих интерес для получения функциональных координационных полимеров.

В данной работе основное внимание уделено изучению координационных полимеров, образованных халькоцианидными кластерами с различным составом и геометрией ядер, и комплексами катионов переходных металлов и лантанидов. Изучение комплексообразования между этими структурными фрагментами показало, что предпочтительная размерность получаемых полимеров определяется геометрией кластерного аниона. Были выявлены закономерности синтеза подобных соединений, а также показано, тип используемого кластерного аниона определяет физико-химические свойства полученных полимерных соединений.

Благодарности – исследование выполнено за счет гранта Российского Фонда Фундаментальных Исследований (проект №18-29-04007)

e-mail: gayfulin@niic.nsc.ru



КОМПЛЕКСЫ КАДМИЯ(II) С АНИОНАМИ АРОМАТИЧЕСКИХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ: ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА И КОРРЕЛЯЦИИ СТРУКТУРА-СВОЙСТВО

**Н.В. Гоголева^a, М.А. Шмелев^a, Ю.К. Воронина^a, В.М. Коршунов^{b,d}, Е.А. Вараксина^b,
И.В. Тайдаков^{b,d,e}, М.А. Кискин^a, А.А. Сидоров^a, И.Л. Еременко^a**

^aИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, РФ

^bФизический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Москва, РФ

^cФакультет фундаментальных наук, Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана, Москва, РФ

^dБазовая кафедра химии инновационных материалов и технологий, Российский экономический университет им. Г.В. Плеханова, Москва, РФ

Изучение карбоксилатных комплексов d- и f-элементов обусловлено возможностью получения фотоактивных и магнитных материалов на их основе [1], а также способностью к проявлению биологической активности. Исследование химии элементов в устойчивых степенях окисления позволяет использовать их в качестве модельных и выявлять подходы к синтезу соединений неустойчивых к окислению металлов. Была синтезирована и охарактеризована по данным РСА серия комплексов Cd(II) с анионами ароматических кислот и N-донорными лигандами. Показано, что в результате взаимодействия соли кадмия(II) соответствующей карбоновой кислоты с 1,10-фенантролином в присутствии соли лантанида(III) в зависимости от заместителя кислоты, а также исходных соединений металлов могут образовываться комплексы различного строения: би- {CdLn}, трех- {Cd₂Ln}, тетраядерные {Cd₂Ln₂} и полимерные {Cd₂Ln₂}_n. Изучение фотофизических свойств выделенных комплексов Cd-Ln показало увеличение квантового выхода люминесценции в ряду соединений с анионами бензойной = 3,5-ди-третбутилбензойной < 2-фуранкарбоновой < бифенилкарбоновой < пентафорбензойной кислот. Отмечено, что важнейшим фактором формирования металлоостова комплекса является природа и геометрия заместителей в бензольном кольце карбоновой кислоты, влияющем на внутри- и межмолекулярные взаимодействия, а также определяющем интенсивность эмиссии соединения в условиях сохранения локального окружения атома лантанида(III).

Было показано, что в присутствии анионов различных по природе кислот Cd^{II} способен формировать гетеролептические комплексы. На примере фенилмалоната {[CdTb(Phac)(Phmal)₂(H₂O)₄·(H₂O)]_n продемонстрирована возможность генерировать дополнительные анионы фенилуксусной кислоты непосредственно *in situ*. Вероятно, достраивание координационного окружения кадмия Phac-анионами играет существенную роль в возможности кристаллизации Cd-Ln соединения, тогда как в случае бензилмалонатной или циклопропан-1,1-дикарбоксилатной системы выделения Cd-Ln продукта не происходит.

[1] M.A. Shmelev, M.A. Kiskin, J.K. Voronina, K.A. Babeshkin, N.N. Efimov, E.A. Varaksina, V.M. Korshunov., I.V. Taydakov, N.V. Gogoleva, A.A. Sidorov, I.L. Eremenko, *Materials*, **2020**, *13*, 5689.

Благодарности – работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 19-73-10181).

e-mail: gogolevanv@inbox.ru.



СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА ОНИЕВЫХ СОЛЕЙ КЛОЗО-ДЕКАБОРАТНОГО АНИОНА НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ КУМАРИНА

Л.В. Гоева^а, А.Ф. Жучкова^б, Е.А. Малинина^а, Н.Т. Кузнецов^а

^а *Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, РФ*

^б *Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, РФ*

В результате исследования получены ониевые соли клозо-декаборатного аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ с производными кумарина в анионной и катионной частях соединения. Полученные соединения идентифицированы на основании данных комплекса физико-химических методов исследования (элементный анализ, ИК-, УФ-спектроскопия, ^{11}B ЯМР-спектроскопия, РФА, РСА).

Для получения солей, в которых производное кумарина находится в катионной или анионной части, проводили протонирование замещенного производного аминокумарина (7-амино-4-метилкумарин) или получали замещенное производное клозо-декаборатного аниона с модифицированной молекулой кумарина в качестве заместителя. Кислотно-катализируемое нуклеофильное замещение терминальных атомов водорода при взаимодействии соли $[(C_4H_9)_4N][B_{10}H_{11}]$ с кумарином в расплаве при $71^\circ C$ приводит к разрыву лактонного цикла последнего с образованием цис-коричной кислоты *in situ*, которая в дальнейшем вступает в реакцию замещения, выступая в качестве бидентатного заместителя. В результате реакции получена соль $[(C_4H_9)_4N]_2B_{10}H_8R$, где R - бидентатный анион цис-коричной кислоты. ^{11}B ЯМР - спектр полученной соли по своему виду и химическим сдвигам соответствует дизамещенному производному клозо-декаборатного аниона со связью В-О с позициями замещения 2,6.

Получение протонированной соли $(NH_3-CoUm)_2[B_{10}H_{10}]$ с аминокумарином 7- NH_2CoUm основано на реакции протонирования аминокумарина в системе CH_3CN/CF_3COOH .

Исследование радиолитических свойств водно-этанольных растворов клозо-декабората аминокумариния проведено методом электронной спектроскопии. Показано влияние ионизирующего излучения потоком «свободных» электронов, приводящее к образованию стабильных во времени ион-радикалов, на аккумулярующую способность клозо-декаборатного аниона по отношению к «свободным» электронам.

Известная люминофорная способность соединений группы кумаринов сохраняется в полученных солях в тех же интервалах и с той же интенсивностью.

Благодарности – работа выполнена в рамках государственного задания Института общей и неорганической химии им. Курнакова РАН в области фундаментальных исследований.

e-mail: lyudmila.goeva@mail.ru



СТАБИЛИЗАЦИЯ ВЫСОКИХ СТЕПЕНЕЙ ОКИСЛЕНИЯ МЕТАЛЛОВ С ПОМОЩЬЮ СБОРКИ НОВЫХ МЕТАЛЛОАДАМАНТАНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ

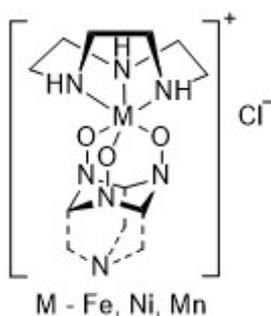
И.С. Голованов^a, Р.С. Малыхин^a, В.К. Лесников^a, С.Л. Иоффе^a, А.Ю. Сухоруков^{a,b}

^aИОХ РАН, Москва, РФ

^bРЭУ им. Г. В. Плеханова, Москва, РФ

Химия соединений, содержащих d-металлы (Fe, Ni) в высоких степенях окисления, представляет особый интерес. Например, высоковалентное железо участвует во многих каталитических циклах в живых организмах, а также в важных промышленных и лабораторных процессах. Однако, исследования подобных веществ осложняются из-за их низкой стабильности в воде и малом количестве простых методов их синтеза в значительных количествах.

Авторами успешно синтезированы [1] несколько новых 3-металло-2,4,10-триокса-1,5,7-триазаадамантов, содержащих гетероадамантовый каркас и d-металлы в степени окисления +4 (Рисунок). Показана их стабильность в метаноле и воде, а также каталитическая активность в реакциях аэробного окисления соединений серы.



Рисунок

В докладе также обсуждается синтез диамантановых аналогов вышеупомянутых соединений, и возможность введения в их структуру стероидных, полимерных и пептидных функциональных фрагментов.

[1] I. S. Golovanov, R. S. Malykhin, V. K. Lesnikov, Y. V. Nelyubina, V. V. Novikov, K. V. Frolov, A. I. Stadnichenko, E. V. Tretyakov, S. L. Ioffe and A. Yu. Sukhorukov, *Inorg. Chem.*, **2021**, *60*, 5523-5537.

Благодарности – исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-03-00510_a

e-mail: cell-25@yandex.ru, sukhorukov@ioc.ac.ru



СИНТЕЗ И ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ [Cr(en)₃][M(CN)₆]·1.8H₂O (M=Co, Fe)

**А.Н. Гостева^а, П.Е. Плюснин^б, М.Р. Шарафутдинов^с, Е.Ю. Филатов^б,
А.А. Золотарев^д, Ю.П. Семушина^а**

^аИХТРЭМС КНЦ РАН, Апатиты, Мурманская обл., РФ

^бИНХ СО РАН, Новосибирск, РФ

^сИХТТМ СО РАН, Новосибирск, РФ

^дСПбГУ, Санкт-Петербург, РФ

Двойные комплексные соли (ДКС) 3d-металлов являются перспективными прекурсорами для функциональных материалов, в том числе, для катализаторов [1]. Продукты термоллиза ДКС [Cr(ur)₆][M(Y)₃]·1.8H₂O (M=Co, Fe, Y=2CN⁻, C₂O₄²⁻) обладают активностью в реакции окисления ацетона кислородом воздуха [2].

Синтезированы ДКС [Cr(en)₃][M(CN)₆]·1.8H₂O (M=Co, Fe) с выходом 87%. Кристаллические структуры ДКС установлены методом РСА. Соединения охарактеризованы методами РФА, ИК-спектроскопии, элементного анализа. Методом синхронного термического анализа (СТА) изучено термическое поведение ДКС в окислительной (воздух), инертной (гелий) и восстановительной (смеси He/H₂, 10% об. H₂) атмосферах. Процессы термоллиза ДКС в атмосфере водорода и структурно-фазовые превращения в образующихся продуктах изучены методом высокотемпературного РФА in situ с использованием инфраструктуры ЦКП «СЦСТИ» на базе ВЭПП-3/ВЭПП-4М/НЛСЭ ИЯФ СО РАН.

Твердые продукты термического разложения для дополнительного изучения нагревали до определенных характеристических температур в проточном реакторе, выдерживали 1 час и охлаждали в токе газа.

Показано что ДКС, содержащая в своем составе анион [Fe(CN)₆]³⁻ в условиях проведения термоаналитических экспериментов обладает большей термической устойчивостью по сравнению с ДКС, содержащей анион [Co(CN)₆]³⁻. Установлено, что конечными продуктами термодеструкции на воздухе является смесь простых и сложных оксидов Cr и Co/Fe. В случае восстановительной атмосферы образуются сложные смеси содержащие Cr₂O₃, Co⁰/Fe⁰ и FeCr₂O₄.

[1]. Д.П. Домонов, С.И. Печенюк, А.Н. Гостева. Продукты термоллиза комплексных соединений - катализаторы разложения пероксида водорода. *ЖФХ*, **2014**, 88, 921-931.

[2]. E.Yu. Filatov, Yu.P. Semushina, A.N. Gosteva. Obtaining and catalytic properties investigation of the products of double complex salts [Cr(ur)₆][M(L)₆] thermal oxidation (M= Co, Fe; L=CN⁻, 1/2C₂O₄²⁻). *ЖТАС*, **2018**, 134, 355—361.

Благодарности – работа выполнена при финансовой поддержке НИР № 0186-2021-0026 и Совета по грантам Президента Российской Федерации в рамках научного проекта МК-5323.2021.1.3.

e-mail: angosteva@list.ru, plus@niic.nsc.ru, lecomt@rambler.ru, decan@niic.nsc.ru, aazolotarev@gmail.com, semushinajp@mail.ru



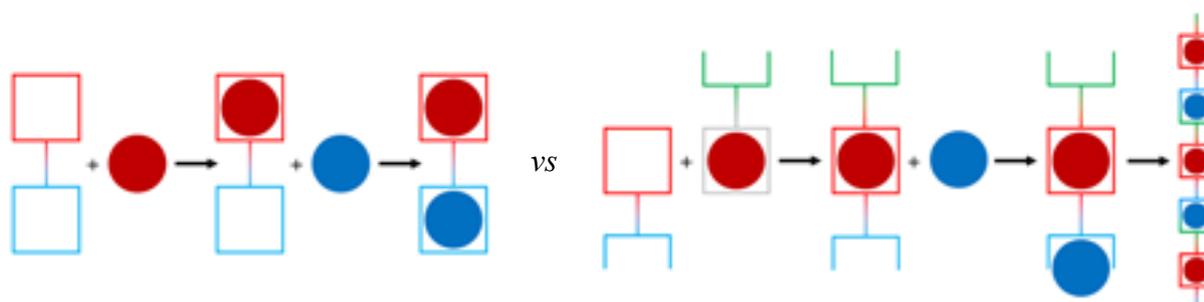
КОМПЛЕКСЫ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В РОЛИ «СТРОИТЕЛЬНЫХ БЛОКОВ» ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ

Е.В. Грачева

*Институт химии, Санкт-Петербургский государственный университет,
Санкт-Петербург, РФ*

В современной координационной химии происходит очевидный сдвиг интереса от дискретных молекул к супермолекулярным структурам и супрамолекулярным архитектурам. В рамках этой тенденции молекула комплекса становится не самодостаточной целью, а «строительным блоком» для создания компактной фазы с заданными свойствами, что превращает дизайн молекул в инструмент, направленный на контролируруемую сборку высокоорганизованных молекулярных архитектур сложной иерархии.

В рамках доклада обсуждается концепция использования комплексов переходных металлов в качестве «строительных блоков» для контролируемой сборки гомо- и гетерометаллических молекулярных систем, и синтетическая стратегия, состоящая в направленном выборе атома металла и в дизайне лигандного окружения как непосредственно вблизи металлоцентра, так и на периферии координационной сферы комплексного соединения. Философия этого подхода будет продемонстрирована на примерах соединений металлов подгруппы меди, [1,2] а также комплексов переходных металлов, [3-6] лантаноидов [7] и молекулярных гибридных гетерометаллических систем. [8]



- [1] A. V. Paderina et al., Dalton Trans. **2021**, 50, 6003–6033.
 [2] J. R. Shakirova et al., Angew. Chemie Int. Ed. **2018**, 57, 14154–14158.
 [3] V. Sivchik et al., Chem. – A Eur. J. **2021**, 27, 1787–1794.
 [4] V. Sivchik et al., Chem. – A Eur. J. **2018**, 24, 11475–11484.
 [5] A. Y. Gitlina et al., Dalton Trans. **2018**, 47, 7578–7586.
 [6] K. S. Kisel et al., Inorg. Chem. **2019**, 58, 1988–2000.
 [7] A. Belyaev et al., Inorg. Chem. Front. **2020**, 7, 140–149.
 [8] S. K. Petrovskii et al., Inorg. Chem. **2020**, 59, 16122–16126.

Благодарности – работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект 21-13-00052.

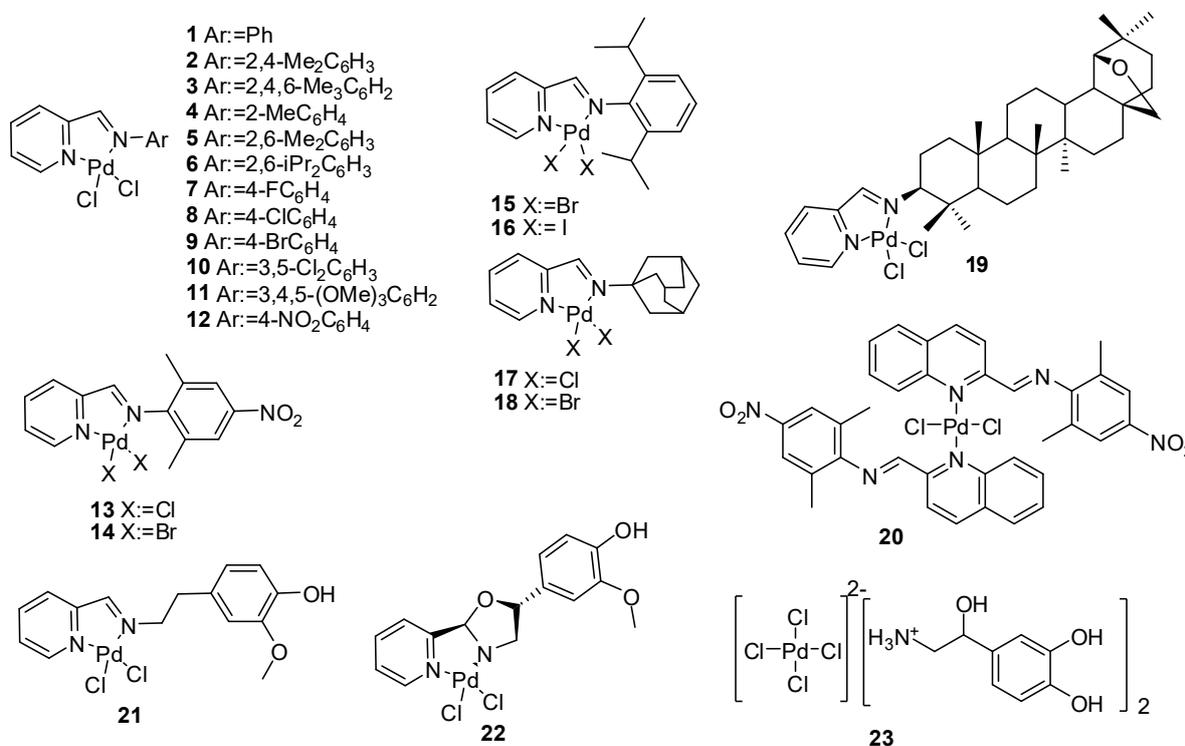
e-mail: e.grachova@spbu.ru

PYRIDYLIMINE PALLADIUM(II) COMPLEXES: *ONE-POT* SYNTHESIS AND MONOAMINE OXIDASE INHIBITION *EX VIVO*

M.S. Denisov

Institute of Technical Chemistry of Ural Branch of the RAS

We have previously shown that the palladium complexes with a *cis*-halogen coordination unit [1] inhibit monoamine oxidase (MAO) enzymes more than the palladium complexes with a *trans*-halogen coordination unit [2,3]. Now an efficient *one-pot* synthesis of the *cis*-pyridylimine palladium(II) complexes is reported [4,5]. The composition and structure were proved by NMR, IR, Raman, X-ray, thermogravimetric and elemental analysis. Fifteen complexes were previously unknown. None of the studied compounds showed cytotoxic activity against HEK-293 cell line (human kidney embryonic cells) except **19**, which showed moderate cytotoxic activity against MS cell line (melanoma) (IC_{50} : $24.8 \pm 2.506 \mu M$). Some of the synthesized compounds (**5**, **12**, **15**) inhibited monoamine oxidase with moderate activity (IC_{50} : 13.09 – $17.66 \mu M$). Acute systemic toxicity assay, that is conducted by intraperitoneal injection of **15** indicated low toxicity ($LD_{50} > 5000 \text{ mg / kg}$) for outbred Stocks mice [4]. Bioavailability was assessed by logP's measurement.



- [1] M. Denisov, M. Dmitriev, D. Eroshenko, P. Slepukhin, S. Shavkunov and V. Glushkov, *Russ. J. Inorg. Chem.*, **2019**, *64*, 56-67.
 [2] V. Glushkov, M. Denisov, A. Gorbunov, Yu. Myalitzin, M. Dmitriev and P. Slepukhin, *Chem. Heterocycl. Compd.*, **2019**, *55*, 217-228.
 [3] M. Denisov, M. Dmitriev, A. Gorbunov and V. Glushkov, *Russ. Chem. Bull.*, **2019**, *68*, 2039-2047.
 [4] M. Denisov, O. Gagarskikh, T. Utushkina, *Bulletin of Perm University. Chemistry.*, **2021**, *11*, 30-58.
 [5] M. Denisov and V. Glushkov, *Russ. Chem. Bull.*, **2020**, *69*, 2013-2016.

Acknowledgements – the reported study was financed by RFBR and the Perm Region Ministry of Education and Science according to the research project No. 19-43-590003

e-mail: denisov.m@itcras.ru



ПРЕДСКАЗАНИЕ ЭНЕРГОЕМКИХ ТРИС(НИТРИМИДО) НИТРАТОВ $[N(NNO_2)_3]^-$ - И ГЕОМЕТРИЧЕСКОЕ КОНСТРУИРОВАНИЕ ИХ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР, В ТОМ ЧИСЛЕ $(NO_2)(N_7O_6)^-$ – НОВОЙ ТВЕРДОЙ ФОРМЫ NO

И.В. Дуденков

Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва, РФ

В работе [1] сообщается о синтезе из $W(N_3)Cl_5$, WCl_3 , $(Ph_4As)Cl$ и определении кристаллической структуры $(Ph_4As)_2[NN_3(WCl_3)_2]$ – первого производного тринитридонитрат-аниона $[NN_3]^{4-}$ (изотетразенида). Есть основания предполагать, что его обработка подходящими сильными нитрующими агентами N_2O_5 , NO_2BF_4 или др., применяемыми при синтезе динитрамидов, даст соли нового богатого азотом аниона – трис(нитримидо)нитрата $[N(NNO_2)_3]^- = [N_7O_6]^-$, кинетически стабильного к возможным реакциям разложения. Анион $[N_7O_6]^-$ может представлять интерес как неорганическая частица с наибольшим доступным числом атомов азота, стабильно связанных вместе (автором предполагалась и более крупная частица $N_{13}^{+} = N(N_3)_4^{+}$, но возможные синтетические пути к ней пока неизвестны). Устойчивость солей этого аниона может оказаться достаточно высокой для применения в качестве нового класса энергоемких соединений с улучшенными свойствами. Анион $[N_7O_6]^-$ может играть роль тридентатного лиганда с тремя сайтами связывания одновременно. На основе известных особенностей строения динитрамидов, нитратов и $N_2O_5 = (NO_2)^+(NO_3)^-$ геометрически сконструированы наиболее вероятные кристаллические структуры важнейших солей $[N_7O_6]^-$. Для литиевой соли ожидаются структуры $Li[N_7O_6]$, $P6_3$, $a \approx 7.72 \text{ \AA}$; $c \approx 6.57 \text{ \AA}$; $z=2$ и $[Li(OH_2)_4][N_7O_6]$, $P6_3$, $a \approx 10.09 \text{ \AA}$; $c \approx 6.57 \text{ \AA}$; $z=2$. В изоструктурной соли $Na[N_7O_6]$ (с октаэдрической координацией Na и монодентатной ролью аниона) параметр a слегка увеличится до $\approx 7.76 \text{ \AA}$ и уменьшится поворот NO_2 -групп. Другой полиморф $Na[N_7O_6]$ с координационным числом натрия 9 (координация тремя тридентатными анионами) ожидается на $\approx 2.8\%$ плотнее: $P\bar{3}$; $a=11.01 \text{ \AA}$; $z=8$. Для цезиевой соли ожидаемая структура $P63/m$, $a \approx 7.45 \text{ \AA}$; $c \approx 7.50$, $z=2$. Для таллиевой соли ожидаемая структура $Tl[N_7O_6]$, $P6_3$, $a \approx 9.06 \text{ \AA}$; $c \approx 6.57 \text{ \AA}$; $z=2$. Для магниевой соли возможны структуры $[Mg(OH_2)_6][N_7O_6]_2$; $P\bar{3}$; $a \approx 9.33 \text{ \AA}$; $c \approx 6.57 \text{ \AA}$; $z=1$ или $R\bar{3}$ с утроенным периодом c , для которой возможна изоструктурная смешанная соль $Na[Li(OH_2)_4][N_7O_6]_2$ с близкими параметрами. Для нитрониевой соли с брутто-формулой NO возможны 2 полиморфа с одинаковыми параметрами $(NO_2)[N_7O_6]$, $P2_1/m$, $a \approx 9.42 \text{ \AA}$; $b \approx 6.57 \text{ \AA}$; $c \approx 11.75 \text{ \AA}$; $\beta \approx 96.34^\circ$; $z=4$. Сконструированы также возможные структуры $[C(NH_2)_3][N_7O_6]$, $(H_3O)[N_7O_6]$, $(NH_4)[N_7O_6]$. Для всех предсказанных структур вычислены параметры решеток и координаты атомов и составлены файлы стандартного cif-формата, пригодные для расчета порошковых дифрактограмм сравнения в общедоступных программах MERCURY или VESTA. Для расчета параметров решеток и координат никакое программное обеспечение не использовалось.

[1] W. Massa, R. Kujanek, G. Baum, K. Dehnicke, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1984**, 23, 149-149.

e-mail: idudenkoff@imet.ac.ru, ivdudenkoff@mail.ru

НЕКОВАЛЕНТНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ С УЧАСТИЕМ МЕТАЛЛОЦЕНТРОВ В КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ ПЛАТИНЫ(II) И РОДИЯ(I)

А.А. Елисева

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, РФ

Комплексные соединения металлов находят широкое применение в супрамолекулярной химии и кристаллохимическом дизайне, реализуемых за счет нековалентных взаимодействий. Наиболее перспективными с точки зрения дизайна металлодержащих систем являются комплексы металлов платиновой группы с органическими лигандами, предоставляющие широкие возможности для варьирования характера и направленности межмолекулярных взаимодействий. Для формирования нековалентных контактов металлоцентр должен быть стерически доступен, что может быть реализовано в плоскоквадратных комплексах, таких как соединения металлов платиновой группы с доступной для взаимодействия d_z^2 -орбиталью.

В настоящей работе нами исследованы комплексы платины(II) и родия(I) в качестве полифункциональных партнеров нековалентных взаимодействий [1]. В результате серии сокристаллизаций металлокомплексов с органическими иодидами (R^{EWG}) нами были получены кристаллические аддукты, структура которых была определена посредством рентгеноструктурного анализа на монокристаллах. В полученных сокристаллах впервые были обнаружены бифуркатные галогенные связи $R^{EWG}(\mu_2-I) \cdots [M, M]$ ($M = Rh$) с участием одновременно двух металлоцентров (Рис. 1), а также уникальные тетрафуркатные взаимодействия $R^{EWG}(\mu_4-I) \cdots [Rh_2Cl_2]$, где один атом иода в составе перфторарена участвует в образовании четырех коротких контактов.



Рис.1. Галогенные связи $R^{EWG}(\mu_2-I) \cdots [Rh, Rh]$ в аддукте $[RhBr(1,5-COD)]_2$ с 1,4-диидотетрафторбензолом.

В аддуктах с комплексами платины(II) нами были обнаружены двухцентровые галогенные связи $R^{EWG}-I \cdots Pt$, в которых металлоцентр выступает в качестве донора электронной плотности, предоставляя для взаимодействия доступную d_z^2 -орбиталь. Кроме того, для карбонатного комплекса платины(II) была обнаружена способность образовывать и межмолекулярные семикоординатные связи $Pt \cdots S$, в которых атом платины выступает в качестве электрофильного центра, т.е. кислоты Льюиса.

[1] A.A. Eliseeva, D.M. Ivanov, A.V. Rozhkov, I.V. Ananyev, A. Frontera and V.Yu. Kukushkin, *JACS Au*, **2021**, *1*, 354-361.

Благодарности – работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (проект № 21-73-00059).

e-mail: a.a.eliseeva@spbu.ru



НАПРАВЛЕННЫЙ ДИЗАЙН И ПОДХОДЫ К ПОЛУЧЕНИЮ ПРОТОН-ПРОВОДЯЩИХ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИХ КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ПОРФИРИНИЛФОСФОНОВЫХ КИСЛОТ

**Ю.Ю. Енакиева^a, Е.А. Жигилева^b, А.А. Синельщикова^a, В.В. Чернышев^{a,b}, К.А. Коваленко^c,
И.А. Стенина^d, А.Б. Ярославцев^d, Ю.Г. Горбунова^{a,d}, А.Ю. Цивадзе^{a,d}**

^aФедеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, РФ

^bМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, РФ

^cФедеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук, Новосибирск, РФ

^dФедеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, РФ

Металл-органические координационные полимеры (МОКП) на основе порфиринов являются эффективной платформой для разработки новых функциональных материалов как за счет модификации молекулы макроцикла, так и использования особенностей координационной химии катионов различных металлов в составе органического лиганда и узлах образующихся каркасов, что дает возможность для направленного регулирования физико-химических свойств таких систем. Введение фосфонатных групп в состав порфирина наряду с высокой термической и химической стабильностью тетрапиррольных фрагментов может обеспечить широкое разнообразие получаемых структур вследствие способности фосфонатов к образованию прочных координационных связей с различными металлами, а также множественных межмолекулярных водородных связей, что является ключевым фактором для получения материалов с высокой протонной проводимостью.

В докладе будут представлены синтетические подходы к получению новых МОКП на основе порфирилфосфонатов, обладающих значениями протонной проводимости, сравнимыми с наиболее эффективными материалами-лидерами [1-3]. Будут продемонстрированы закономерности сборки металл-органических координационных полимеров на основе порфирилфосфоновых кислот, их сорбционных и физико-химических характеристик в зависимости от различных параметров. Кроме того, будут проанализированы закономерности изменения протонной проводимости МОКП от их структурных характеристик. В докладе впервые будут представлены данные рентгеноструктурного анализа органических каркасов на основе порфирилфосфонатов, образованных за счет водородных связей (HOFs).

[1] Enakieva Yu. Yu., Sinelshchikova A.A., Grigoriev M.S. et al., *Chem. A Eur. J.*, **2019**, 25 (45), 10552-10556.

[2] Enakieva Yu. Yu., Sinelshchikova A.A., Grigoriev M.S. et al., *Chem. A Eur. J.*, **2021**, 27 (5), 1598-1602.

[3] Enakieva Yu. Yu., Zhigileva E.A., Fitch A.N. et al., *Dalt. Trans.*, **2021**, 50 (19), 6549-6560.

Благодарности – работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 18-29-04036 МК).

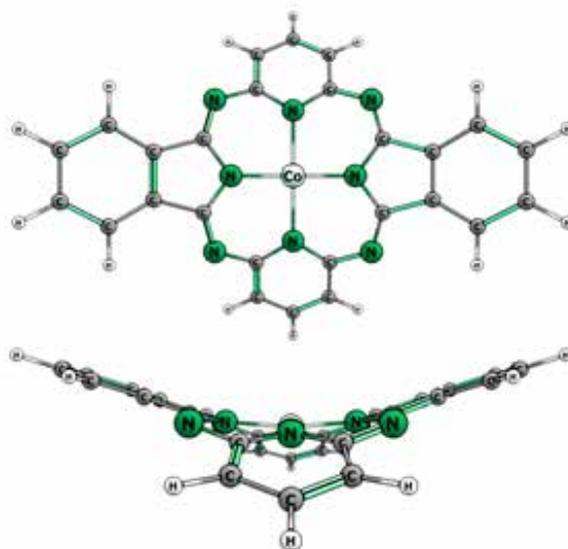
e-mail: yulia.enakieva@gmail.com

ГЕОМЕТРИЧЕСКОЕ И ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСА КОБАЛЬТА С ГЕМИПОРФИРАЗИНОМ ПО ДАННЫМ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ

Ю.А. Жабанов, А.В. Ерошин, И.В. Рыжов

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, РФ

Структура комплекса гемипорфиразина с кобальтом **CoH_p** определена квантово-химическим методом DFT на уровне PBE0/pcseg-2.



Установлено, что данная молекула в основном состоянии обладает мультиплетностью 2 и симметрией C_{2v} с седлообразным искажением макроциклического скелета. Основные геометрические параметры представлены в таблице 1. Электронное состояние с мультиплетностью 4 имеет более высокую энергию на 156 кДж/моль.

Электронное строение комплекса в основном и низколежащих возбужденных электронных состояниях была изучена с помощью метода самосогласованного поля в полном активном пространстве (CASSCF) с последующим учетом динамической корреляции по многоконфигурационной квазивырожденной теории возмущений второго порядка (MCQDPT2). В качестве активного пространства были выбраны семь электронов на пяти молекулярных орбиталях, состоящих в основном из 3d-орбиталей атома Co. Дважды занятые орбитали, соответствующие 1s-орбиталям C, N, Co, а также 2s- и 2p-орбиталям Co, были заморожены в расчетах методом MCQDPT2. На основе результатов MCQDPT2 можно сделать вывод, что волновая функция основного состояния гемипорфиразина кобальта является однодетерминантной. Установлено, что основное электронное состояние является 2B_1 .

Таблица 1

Параметр	$r(\text{Co}-\text{N}_p)$	$r(\text{Co}-\text{N}_p')$	$r(\text{N}_p-\text{C}_\alpha)$	$r(\text{C}_\alpha-\text{N}_m)$	$r(\text{C}_o-\text{N}_m)$	$r(\text{C}_o-\text{N}_p')$	$r(\text{C}_\alpha-\text{C}_\beta)$
Величина, Å	1.885	2.028	1.371	1.278	1.363	1.367	1.467
Параметр	$r(\text{C}_\beta-\text{C}_\beta)$	$r(\text{C}_\beta-\text{C}_\gamma)$	$r(\text{C}_\gamma-\text{C}_\delta)$	$r(\text{C}_\delta-\text{C}_\delta)$	$r(\text{C}_o-\text{C}_m)$	$r(\text{C}_m-\text{C}_p)$	
Величина, Å	1.385	1.382	1.389	1.395	1.397	1.375	

Благодарности – работа выполнена при поддержке гранта Президента Российской Федерации (проект МК-586.2020.3)

e-mail: zhabanov@gmail.com, Alexey.Yeroshin@gmail.com



СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ ЗАМЕЩЕННЫХ КЛОЗО-БОРАТОВ И ОРГАНИЧЕСКИХ МАТРИЦ

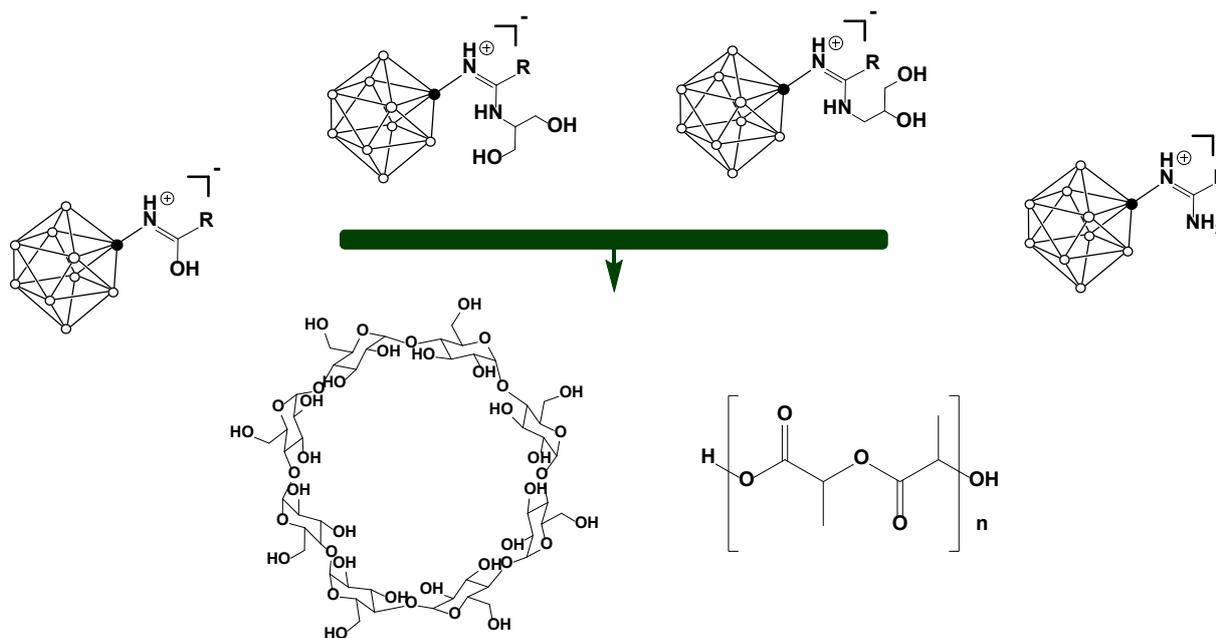
А.П. Жданов¹, И.В. Аверьянов², М.А. Степанова², К. Ю. Жижин¹

¹ИОНХ РАН им. Н. С. Курнакова, Москва

²Институт высокомолекулярных соединений РАН (ИВС РАН), Санкт-Петербург
 zhdanov@igic.ras.ru

Кластерные анионы бора представляют собой удобную молекулярную платформу для создания бионеорганических систем и супрамолекулярных ансамблей с заданным набором свойств. Сочетание в функционализированных клозо-боратах низкой токсичности, высокого содержания бора в пересчете на одну молекулу и возможность введения транспортных групп для селективной доставки в опухоли позволяет рассматривать данные соединения как перспективные препараты для ¹⁰бор-нейтрон-захватной терапии.

В работе рассмотрены некоторые аспекты взаимодействия кластерных анионов бора и их замещенных производных с высокомолекулярными соединениями (поли-D,L-лактид и поли-ε-капролактон) и олигосахаридами (α,β,γ – циклодекстрины), а также образование супрамолекулярных ансамблей на их основе. Получены новые композиционные материалы, допированные и модифицированные путем адсорбции на поверхности замещенными клозо-боратами, потенциально пригодные для инженерии костной ткани в комбинации с БНЗТ. Были изучены их состав, морфология и структура.



Благодарности – работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ проект № 20-33-70217.

БИМЕДИЦИНСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ АМФИФИЛЬНЫХ ТЕТРАПИРРОЛОВ И ИХ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ

**К.А. Жданова^a, О.А. Крумкачева^b, Ю.С. Бортневская^a, И.О. Савельева^a, Н.Э. Санникова^b,
Т.А. Шмиголь^c, М.В. Федин^b, Н.А. Брагина^a**

^aМИРЭА - Российский технологический университет, Москва, РФ

^bИнститут "Международный Томографический Центр" СО РАН, Новосибирск, РФ

^cРоссийский национальный исследовательский медицинский университет
имени Н. И. Пирогова, Москва, РФ

Фотосенсибилизаторы (ФС) на основе порфиринов представляют большой интерес для фотодинамической антибактериальной и противоопухолевой терапий. В данной работе были получены и исследованы амфифильные порфирины с терминальными катионными пиридиниевыми группами и их комплексы с металлами, проведен ряд биологических испытаний.

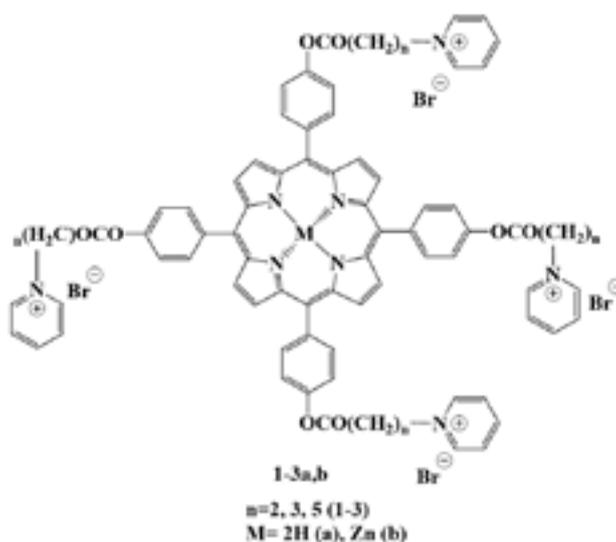


Рис.1. Структура полученных соединений

Для оценки влияния новых ФС на способность инактивировать распространение раковых клеток был проведен анализ миграции клеток с использованием метода царапины на монослое. Был показан выраженный противоопухолевый эффект соединения (**3a**) его Zn (II) комплекса (**3b**) при концентрации 0,0001 мг/мл.

Было показано эффективное связывание полученных ФС с молекулами ДНК методом оптической спектроскопии. Так, константа комплексообразования для соединения **3a** составила $K_b = 8,7 \pm 0,3 \times 10^5 \text{ M}^{-1}$, при введении металла Zn^{2+} (**3b**) наблюдалось ее увеличение до значения $K_b = 2,3 \pm 0,3 \times 10^7 \text{ M}^{-1}$.

Изучение взаимодействия катионных порфиринов с человеческим сывороточным альбумином (HSA) методом импульсного ЭПР [2]. Полученные катионные порфирины имеют несколько сайтов связывания в альбумине: сайт в субдомене IV, сайт Sudlow I, сайт Sudlow II. Как следствие, подобное комплексообразование приводит к увеличению эффективности генерации синглетного кислорода для всех исследуемых ФС.

Изученные порфирины являются перспективными соединениями для дальнейшего использования в качестве фотосенсибилизаторов.

[1] K.A. Zhdanova, I.O. Savelyeva, A.A. Ignatova, M.A. Gradova, O.V. Gradov, A.V. Lobanov, A.V. Feofanov, A.F. Mironov, N.A. Bragina. *Dyes and Pigments* 2020, 181, 108561.

[2] Sannikova N.E. et al. *J. Photochem. Photobiol. B Biol.* 2020. Vol. 211. P. 112008

Благодарности – работа поддержана грантами РФФИ (проект № 20-33-70218) и в части исследования связывания с альбумином методом ЭПР грантом РНФ (проект № 20-73-10239).

e-mail: zhdanova_k@mirea.ru



РАЗВИТИЕ МЕТОДОЛОГИИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ОКСО-ИМИДНОГО ГЕТЕРОМЕТАТЕЗИСА

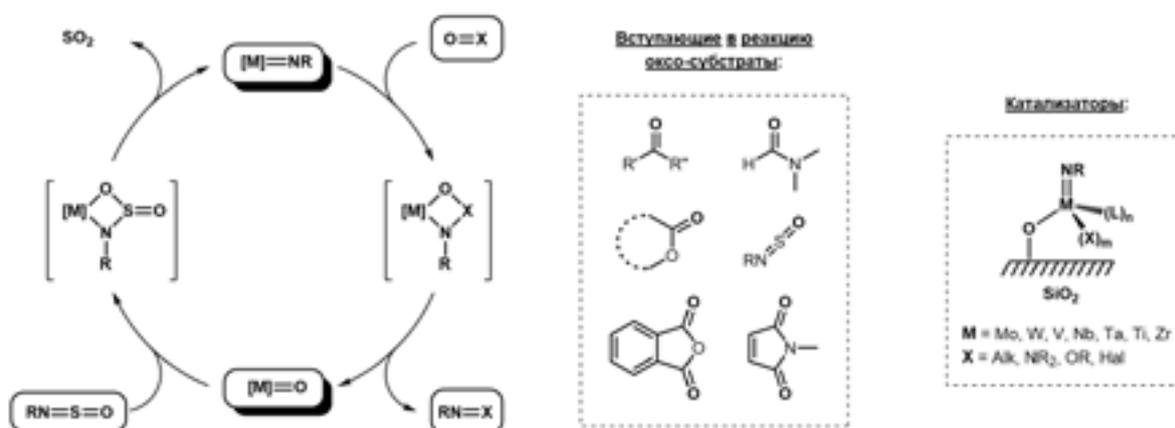
Ц.А. Жижко^a, Н.С. Бушков^{a,b}, А.В. Пичугов^{a,c}, А.В. Румянцев^{a,b}, Д.Н. Зарубин^a

^aИнститут элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, Москва, РФ

^bМосковский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Москва, РФ

^cВысший химический колледж, Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, Москва, РФ

Химия имидных комплексов ранних переходных металлов в последнее время переживает новый этап бурного развития, связанный с их применением в каталитических трансформациях азотсодержащих соединений (гидроаминирование, карбоаминирование и иминоаминирование алкинов, получение гуанидинов, каталитический синтез пирролов и других гетероциклических соединений и др.) [1]. В нашей лаборатории ведется систематическое исследование реакций каталитического оксо-имидного гетерометатезиса, в рамках которого было показано, что при использовании *N*-сульфиламинов ($RN=S=O$) в качестве источника NR -группы может быть построен каталитический цикл, в котором имидный комплекс выступает в роли имидирующего агента для органических оксо-субстратов, приводя к образованию соответствующих имино-производных.



Основная трудность при разработке катализаторов таких процессов заключается в том, что оксо-комплексы ранних переходных металлов, образующих наиболее реакционноспособные имиды (Ta, Ti, Zr), склонны к образованию олигомерных структур с мостиковыми оксо-лигандами, что приводит к дезактивации катализатора. Эта проблема может быть успешно решена путем приготовления имидных комплексов, иммобилизованных на поверхности носителя, что позволяет предотвратить бимолекулярную дезактивацию [2]. В докладе будут освещены текущие результаты по разработке катализаторов оксо-имидного гетерометатезиса и их применению для каталитического имидирования различных органических оксо-соединений.

[1] K. Kawakita et al., *Coord. Chem. Rev.* **2020**, *407*, 213118.

[2] P. A. Zhizhko et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 10879–10882.

Благодарности – работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 19-73-10163).

e-mail: zhizhko@ineos.ac.ru



ТВЕРДОФАЗНАЯ ЭКСТРАКЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ КРАСИТЕЛЕЙ И АНТИБИОТИКОВ СОРБЕНТАМИ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ КАРКАСНЫХ СТРУКТУР

В.А. Жинжило^а, Р.Г. Баймуратова^б, И.Е. Уфлянд^а, Г.И. Джардималиева^{б,с}

^аЮжный федеральный университет, г. Ростов-на-Дону, РФ

^бИнститут проблем химической физики РАН, Черноголовка, Московской области, РФ

^сМосковский авиационный институт, Москва, РФ

Металлоорганические каркасные структуры (MOF) или координационные полимеры, представляют собой пористые соединения, находящие всё большее применение в различных областях науки и техники благодаря высоко развитой удельной поверхности, возможностям модификации структуры и настраиваемым свойствам. Характерной особенностью такого рода каркасов является их модульная структура: они состоят из органических и неорганических фрагментов, формирующих сетчатую структуру с включенными микро- или мезопорами. Благодаря такому строению молекулы способны сорбировать на своей поверхности многочисленные соединения, выполняя тем самым функцию твердофазных сорбентов [1].

В настоящей работе изучены свойства широкого ряда MOF двух- и четырехвалентных металлов на основе ароматических поликарбонатовых кислот, а также их композитов с оксидом графена, обладающих способностью к твердофазной экстракции органических красителей и антибиотиков из их водных растворов, исследованы условия, влияющие на сорбционные процессы. Эксперимент был проведен на модельных соединениях, в качестве которых выбраны катионные, анионные и нейтральные органические красители, которые, как известно, являются распространенными техногенными поллютантами. В качестве другого объекта исследования использован широко распространенный антибиотик – тетрациклин в виде водорастворимой формы – тетрациклина гидрохлорида. Изучена зависимость адсорбции от времени контакта, температуры, pH среды, дозы адсорбента, ионной силы раствора. Полученные результаты показывают, что адсорбционная способность MOF по отношению к сорбатам быстро увеличивается в начальный период времени контакта, а затем замедляется с увеличением времени контакта. Данный феномен объясняется быстрой диффузией молекул сорбата к внешней поверхности, сопровождающейся активным проникновением в поры матрицы, что приводит к скорому достижению равновесия. Определены кинетические и термодинамические параметры процесса адсорбции, а также ее соответствие моделям адсорбции Ленгмюра и Фрейндлиха. Разработана методика твердофазной экстракции изученных сорбатов с хроматографическим и спектрофотометрическим детектированием. Проведена апробация разработанной методики на реальных объектах (пищевые продукты). Полученные результаты позволяют рассматривать изученные MOF в качестве перспективных материалов в области безопасности пищевых продуктов.

[1] I.E. Uflyand, V.A. Zhinzhiro, V.O. Nikolaevskaya, B.I. Kharisov, S.M. Oliva González and O.V. Kharissova, *Microchem. J.*, **2021**, *168*, 106387.

Благодарности – работа выполнена по теме государственного задания № гос. регистрации No AAAA-A19-119041090087-4 и No AAAA-A19-119032690060-9.

e-mail: zhinzhiro@sfedu.ru, ieufllyand@sfedu.ru, roz_baz@mail.ru, dzhardim@icp.ac.ru



МОЛЕКУЛЯРНЫЕ МАГНЕТИКИ КОБАЛЬТА(II) И МАРГАНЦА(II) НА ОСНОВЕ ЗАМЕЩЁННЫХ МАЛОНАТОВ

**Е.Н. Зорина-Тихонова, А.С. Чистяков, А.К. Матюхина, К.А. Бабешкин, Н.Н. Ефимов,
М.А. Кискин, А.А. Сидоров, И.Л. Еременко**

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, Москва, РФ

Гомо- и гетерометаллические координационные полимеры марганца(II) и кобальта(II), с анионами замещённых малоновых кислот представляют интерес с точки зрения проявляемых ими магнитных свойств. Особо сложную задачу, связанную с выбором подходящих лигандов и условиями синтеза, представляет собой дизайн и синтез новых гетерометаллических полимеров данных металлов.

В ходе работы были получены гомометаллические координационные соединения кобальта(II) с анионами бензилмалоновой кислоты (H_2Bzmal) $[Co(Bzmal)(EtOH)(H_2O)]_n$ и $[Co(Bzmal)(bpy)_2] \cdot H_2O \cdot EtOH$ [1], а также гетерометаллические соединения кобальта(II) с атомами рубидия и цезия с анионами циклопропан-1,1-дикарбоновой кислоты (H_2cpdc) $\{[Co_3Rb_6(cpdc)_6(H_2O)_{12}] \cdot 6H_2O\}_n$, $[CoCs_2(cpdc)_2(H_2O)_6]_n$, с атомами бария и анионами аллилмалоновой кислоты (H_2Amal) $[BaCoAmal_2(H_2O)_3]$. Для марганца(II) были выделены изоструктурные гетерометаллические комплексы с анионами циклопропан-1,1-дикарбоновой кислоты $[Mn(H_2O)_6][Co(cpdc)_2(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$ ($M^{II} = Cu$ или Zn).

Для всех полученных соединений были исследованы магнитные свойства в температурном режиме 2-300 К в постоянном поле и низкотемпературное магнитное поведение в динамическом АС-режиме. По результатам частотных зависимостей магнитной восприимчивости было показано, что данные соединения являются представителями молекулярных магнетиков.

[1] E. Zorina-Tikhonova, A. Matyukhina, I. Skabitsky et al. *Crystals*, 2020, 10, 1130

Благодарности – работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (19-73-10181).

e-mail: kamphor@mail.ru

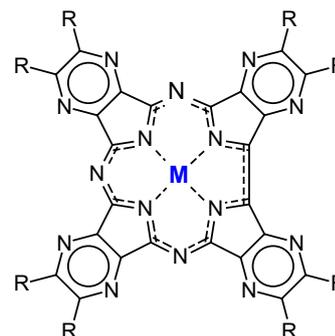
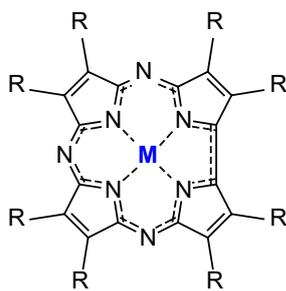
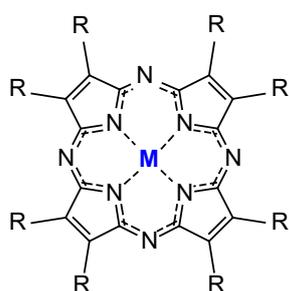
КОМПЛЕКСЫ Si(IV) И P(V) С ПОРФИРАЗИНАМИ И КОРРОЛАЗИНАМИ: СИНТЕЗ И СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

С.С. Иванова, Д.С. Сальников, М. Морева, К. Романов, П.А. Стужин

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, РФ

Тетрабензопорфиразины (фталоцианины) и их аналоги перспективны для использования в различных областях, таких как катализ, технологии органических солнечных элементов или фотодинамическая терапия (PDT). Модификация порфиразинового (Pz) макроцикла путем его сжатия за счет удаления одного *мезо*-атома азота с образованием корролазина (Cz) сильно изменяет спектральные свойства макроциклического хромофора, влияет на его фотофизическое поведение. Повышенная способность генерировать синглетный кислород наблюдалась у комплексов тетрабензокорролазина с фосфором(V), кремнием(IV) (см., например, [1]).

В работе обсуждаются синтетические подходы к получению комплексов Si(IV) и P(V) октафенилзамещенных порфиразина (1, 2) и корролазина (3, 4), а также тетрапиразин-аннелированного корролазина (5). Рассматривается влияние центрального атома и последствия «сжатия» макроцикла (Pz→Cz) на фотохимические свойства комплексов, способность к генерации синглетного кислорода. При сульфохлорировании (1-3, 5) и их последующем гидролизе образуются водорастворимые сульфопроизводные (6-9). Спектры поглощения и флуоресценции комплексов фосфора (6,8,9) чувствительны к pH водных растворов вследствие кислотной ионизации (OH)₂P группы в основной среде и могут быть перспективны в качестве флуоресцентных сенсоров кислотности биологических сред.



M: O=P(OH), R: Ph (1); PhSO₃H (6) **M: P(OH)₂**, R: Ph (3); PhSO₃H (8) **M: P(OH)₂**, R: Ph (5); PhSO₃H (9)
M: Si(OH)₂, R: Ph (2); PhSO₃H (7) **M: Si(OH)**, R: Ph (4)

[1] X.-F. Zhang, *Coord. Chem. Rev.*, **2015**, 285, 52-64.

Благодарности – работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 17-13-01522.

e-mail: svsviv@isuct.ru



НОВЫЕ ДИТОПНЫЕ МЕРКАПТОТИАЗОЛЫ И ИХ НАТРИЕВЫЕ КОМПЛЕКСЫ. СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ

В.А. Ильичев, А. Рогожин, М. Бочкарев

Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Нижний Новгород, РФ

2-Меркаптобензотиазол и его производные используются в качестве сорбентов для магнитной твердофазной экстракции следовых остатков меди, кадмия и свинца, в процессе серной вулканизации резины, а также в создании люминесцентных материалов. Среди последних можно выделить комплексы лантаноидов, в которых меркаптобензотиазол выполняет роль лиганда-антенны, сенсibiliзируя *f-f* люминесценцию лантаноидов. При этом перфторированный 2-меркаптобензотиазол проявляет себя не только как антенна, но и позволяет усиливать инфракрасную люминесценцию ионов лантаноидов, за счет отсутствия связей-тушителей – С-Н и С=О в этих соединениях [1]. Среди соединений, в которых на ароматический фрагмент аннелировано два тиазол-2-тиольных цикла известен только бензо[1,2-:5,4-]бистиазол-2,6-дитиол (**1**). За счет наличия двух тиольных групп подобные соединения способны координировать на себя два атома металла, выступая линкером в конструкции металл-органических каркасных структур (Metal-Organic Frameworks – MOFs) или дитопным лигандом в координационных полимерах.

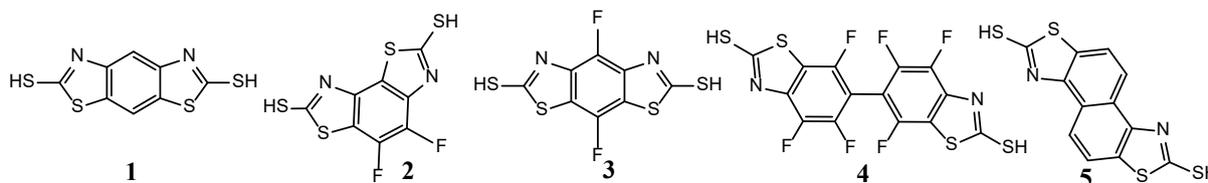


Рисунок 1. Молекулярные формулы бистиазолов **1-5**.

С целью расширения круга дитопных меркаптотиазолов были синтезированы новые бистиазолы **2-5**, в которых два 2-меркаптотиазольных цикла аннелированы на фенильный, бифенильный и нафтильный фрагменты (рис. 1). Реакциями силиламида натрия и свободных бистиазолов **1-5** были синтезированы их динатриевые соли. Рентгеноструктурные исследования этих продуктов подтвердили, что полученные бистиазолы выступают дитопными лигандами, хелатно координируя два иона натрия. Динатриевые соли бистиазолов **1-5** проявили в растворах диметоксиэтана при 77 К интенсивную фотолюминесценцию с широкими спектрами в области 450-700 нм, в которой, согласно данным времязрешенной люминесцентной спектроскопии, присутствует короткая (флуоресцентная) и длительная (фосфоресценция) компоненты. На основании фосфоресцентных спектров динатриевых солей были рассчитаны триплетные уровни бистиазолов **1-5** (21400 - 18900 см⁻¹). Высокие значения триплетных уровней бистиазолов позволяют им выступать сенсibiliзаторами люминесценции большинства лантаноидов в координационных полимерах и MOFs.

[1] V. Ilchev, L. Silantyeva, A. Yablonskiy, B. Andreev, R. Rumyantsev, G. Fukin and M. Bochkarev, *Dalton Trans.*, **2019**, 48, 1060-1066.

Благодарности – работа выполнена при поддержке РФФ (грант 20-73-10115).

e-mail: ilichev@iomc.ras.ru

ARCHITECTURE AND DESIGN OF FIVEFOLD SYMMETRIC HETERONUCLEAR METALLAMACROCYCLIC COMPLEXES

M.A. Katkova

G.A. Razuvaev Institute of Organometallic Chemistry RAS, Nizhny Novgorod, RUSSIA

Fivefold-symmetry is ubiquitous observed in nature and organic chemistry (Fig. 1), but is incompatible with the translational order of a classical crystal lattice. In geometry, pentagons are five-sided polygons, which can be regular when the interior angles are equal to 108° .

Note, that the α -aminohydroxamic acids form ligands with a 108° degree internal angle that is ideal for realizing a flat pentagonal ring. The design and synthesis of α -aminohydroximate 15-MC-5 complexes with Cu(II) ring metal ions poses the intriguing class of fivefold symmetric heteronuclear metallamacrocyclic compounds named as metallacrowns [1-5]. In these complexes, the nearly planar neutral metallamacrocycle consists of five [Cu(II)-N-O] repeat units with five hydroximate oxygen atoms surrounding the central metal ion. The fundamental structural aspects and synthetic strategies, which are important for the design and control of water-soluble 15-MC-5 systems, are reviewed. Selected examples demonstrating the beauty and the originality of the crystal structures are discussed. In addition, the possible strategies for syntheses of water-soluble 15-MC-5 with different central-cavity metal ions are outlined.

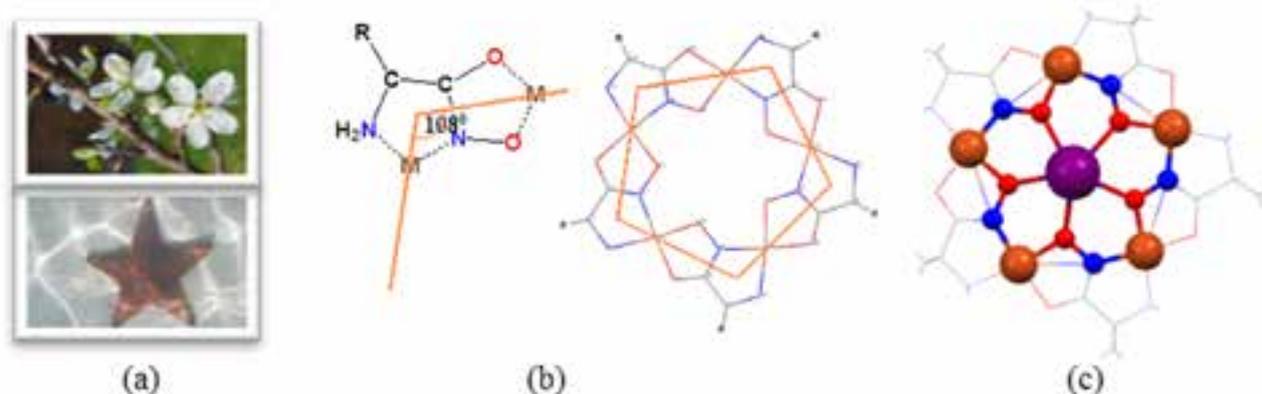


Figure 1. (a) The five-fold symmetry in nature; (b) Rationale for formation of pentagonal 15-MC-5 bearing α -aminohydroximate ligands; (c) The planar pentagonal ring images in typical crystal structures of 15-MC-5.

[1] M.A. Katkova, *Rus. J. Coord. Chem.*, **2018**, *44*, 135-150.

[2] M.A. Katkova, G.S. Zabrodina, E.V. Baranov, M.S. Muravyeva, E.A. Kluev, A.S. Shavyrin, G.Yu. Zhigulin and S. Yu. Ketkov, *Appl. Organomet. Chem.*, **2018**, *32*, e4389.

[3] M.A. Katkova, G.S. Zabrodina, R.V. Rumyantsev, G.Yu. Zhigulin, S.Yu. Ketkov, K.A. Lyssenko, I.G. Fomina and I.L. Eremenko, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2019**, *2019*, 4328-4335.

[4] M.A. Katkova, G.S. Zabrodina, G.Yu. Zhigulin, E.V. Baranov, M.M. Trigub, A.A. Terentiev and S.Yu. Ketkov, *Dalton Trans.*, **2019**, *48*, 10479-10487.

[5] M.A. Katkova, G.Y. Zhigulin, R.V. Rumyantsev, G.S. Zabrodina, V.R. Shayapov, M.N. Sokolov and S.Y. Ketkov, *Molecules*, **2020**, *125*, 4379.

Acknowledgements - this work was supported by the Russian Science Foundation (project 18-13-00356).

e-mail: marina@iomc.ras.ru



ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ МЕТАЛЛОВ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ С АЦИКЛИЧЕСКИМИ ДИАМИНОКАРБЕНОВЫМИ ЛИГАНДАМИ

М.А. Кинжалов

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, РФ

Координационные соединения металлов платиновой группы с органическими лигандами проявляют яркую и эффективную флуоресценцию, фосфоресценцию, а также термически активированную замедленную флуоресценцию. Наличие данных свойств делает эти соединения привлекательными объектами для применения их в различных областях оптоэлектроники, в том числе и при создании эффективных OLED. Цвет эмиссии, а также её эффективность во многом определяется типом органического лиганда связанного с атомом металла. Однако для некоторых типов триплетных люминофоров могут происходить вредные процессы фоторазложения, протекающие посредством диссоциации лиганда после термического заселения металлоцентрированных возбужденных состояний, расположенных по энергии выше эмиссионного уровня. Внедрение в молекулу люминофора, на основе комплекса переходного металла, сильных σ -донорных лигандов – в частности, диаминокарбенов – приводит к увеличению расщепления энергии d-орбиталей полем лигандов, поэтому позволяет получать фосфоресцирующие с высокими квантовыми выходами люминофоры. Фотофизические свойства диаминокарбеновых комплексов определяются не только выбором подходящего металлоцентра, но и балансом между донорными свойствами циклометаллированных и вспомогательных карбеновых лигандов. Ациклические диаминокарбены, которые представляют собой ближайшие аналоги N-гетероциклических производных, обладают уникальными, как правило более высокими по сравнению с ННС, донорными свойствами, в то время как отсутствие циклической системы позволяет вращению по связи азот-углерод, приводя к существенным изменениям в стерических и электронных характеристиках лиганда, что отражается на фотоэмиссионных свойствах. В докладе будут обобщены экспериментальные исследования, раскрывающие фотолюминесцентные свойства комплексов металлов платиновой группы с ациклическими диаминокарбеновыми лигандами.



Благодарности – работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (21-73-10083).

E-mail: m.kinzhlov@spbu.ru

СПЕКТРАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КОМПЛЕКСОВ НИКЕЛЯ С ВОДОРОДОМ

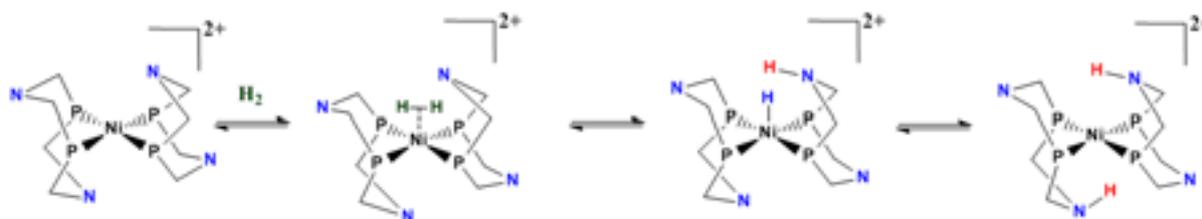
**Н.В. Киреев^a, А.С. Кирютин^b, И.Д. Стрельник^c, А.А. Павлов^a, К.Л. Иванов^b, А.В. Юрковская^b,
Э.И. Мусина^c, А.А. Карасик^c, Е.С. Шубина^a, Н.В. Белкова^a**

^a Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова РАН, Москва, РФ

^b Институт “Международный томографический центр” СО РАН, г. Новосибирск, РФ

^c Институт органической и физической химии им. А. Е. Арбузова КазНЦ РАН,
г. Казань, РФ

Комплексы никеля $[\text{Ni}(\text{P}^{\text{R}^1}\text{N}^{\text{R}^2})_2](\text{BF}_4)_2$, где $\text{P}^{\text{R}^1}\text{N}^{\text{R}^2}$ – 1,5- R^2 -3,7- R^1 -1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктан, активно изучаются как синтетические аналоги гидрогеназ для получения H_2 и его окисления [1]. В результате были разработаны очень эффективные катализаторы для обратимого электрохимического восстановления водорода, демонстрирующие ТОФ, сравнимые или превосходящие ТОФ гидрогеназ, и характеризующиеся относительно низкими значениями потенциала перенапряжения [2]. Модельные исследования показали, что присоединение H_2 протекает через образование комплекса $\text{Ni}^{2+}\text{-H}^-$ с последующим восстановлением до Ni^0 [3]. Однако для $[\text{Ni}(\text{P}^{\text{R}^1}\text{N}^{\text{R}^2})_2]$ систем образование ни $[\text{NiH}(\text{P}^{\text{R}^1}\text{N}^{\text{R}^2})(\text{P}^{\text{R}^1}\text{N}^{\text{R}^2}\text{H})]^{2+}$, ни $[\text{Ni}(\eta^2\text{-H}_2)(\text{P}^{\text{R}^1}\text{N}^{\text{R}^2})_2]^{2+}$ интермедиатов экспериментально зафиксировано не было.



При исследовании взаимодействия серии комплексов $[\text{Ni}(\text{P}^{\text{R}^1}\text{N}^{\text{R}^2})_2](\text{BF}_4)_2$ ($\text{R}^1 = o\text{-Py, Ph}$; $\text{R}^2 = \text{CHPh}_2, p\text{-Tol, CH}(\text{CH}_3)\text{Ph}$) с *орто*- и *пара*- H_2 методами молекулярной (ЯМР ^1H , ^{31}P и ИК) спектроскопии в широком диапазоне температур нами охарактеризованы *in situ* гидриды никеля(II) $[\text{NiH}(\text{P}^{\text{R}^1}\text{N}^{\text{R}^2})(\text{P}^{\text{R}^1}\text{N}^{\text{R}^2})]^{2+}$ и продукты гетеролитического расщепления водорода $[\text{NiH}(\text{P}^{\text{R}^1}\text{N}^{\text{R}^2})(\text{P}^{\text{R}^1}\text{N}^{\text{R}^2}\text{H})]^{2+}$. В эксперименте с комплексом $[\text{Ni}(\text{P}^{\text{Ph}}\text{N}^{\text{CHPh}_2})_2]^{2+}$ и параводородом впервые удалось зафиксировать образование короткоживущего $\text{Ni}(\eta^2\text{-H}_2)$ комплекса [4].

- [1] E. I. Musina, V. V. Khrizanforova, I. D. Strel'nik, M. I. Valitov, Y. S. Spiridonova, D. B. Krivolapov, I. A. Litvinov, M. K. Kadirov, P. Lönnecke, E. Hey-Hawkins, Y. H. Budnikova, A. A. Karasik, O. G. Sinyashin, *Chem. Eur. J.*, **2014**, *20*, 3169-3182
[2] V.V. Khrizanforova, E.I. Musina, M.N. Khrizanforov, T.P. Gerasimova, S.A. Katsyuba, Y.S. Spiridonova, D.R. Islamov, O.N. Kataeva, A.A. Karasik, O.G. Sinyashin, Y.H. Budnikova, *J. Organomet. Chem.*, **2015**, *789-790*, 14-21.
[3] M. O'Hagan, M.-H. Ho, J. Y. Yang, A. M. Appel, M. R. DuBois, S. Raugei, W. J. Shaw, D. L. DuBois, R. M. Bullock, *J. Am. Chem. Soc.* 2012, *134*, 19409-19424.
[4] N.V. Kireev, A.S. Kiryutin, A.A. Pavlov, A.V. Yurkovskaya, E.I. Musina, A.A. Karasik, E.S. Shubina, K.L. Ivanov, N.V. Belkova, **2021 submitted**

Благодарности – работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта РФФ № 20-63-47107

e-mail: KireevNV93@yandex.ru



AMINE-BORANES DEHYDROGENATION BY RARE EARTH METAL COMPLEXES (TBDM)₂ML_n (M = Sm, Yb): MECHANISTIC AND CATALYTIC STUDY

**V.A. Kirkina^a, A.A. Kisel^a, A.N. Selikhov^b, O.A. Filippov^a, Y.V. Nelyubina^a, N.V. Belkova^a,
E.S. Shubina^a, A.A. Trifonov^{a,b}**

^a *A.N.Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds RAS, Moscow, Russia*

^b *G. A. Razuvaev Institute of Organometallic Chemistry RAS, Nizhny Novgorod, Russia*

Amine-boranes are considered as potential molecular materials for hydrogen-storage applications [1] and their poly- and oligomers (–B–N–)_n are also studied as precursors for B–N materials. The transition metals catalyzed dehydrogenation has been extensively explored, however the principles of sustainable development call for the use of cheaper earth-abundant metals like Fe, Ni, Co, Mn etc. Known for their Lewis acidity and variety of coordination behavior, lanthanides (Ln) can also be a promising class of metals for use as amine borane dehydrogenation catalysts; however, they have hardly been explored from this point of view [2,3].

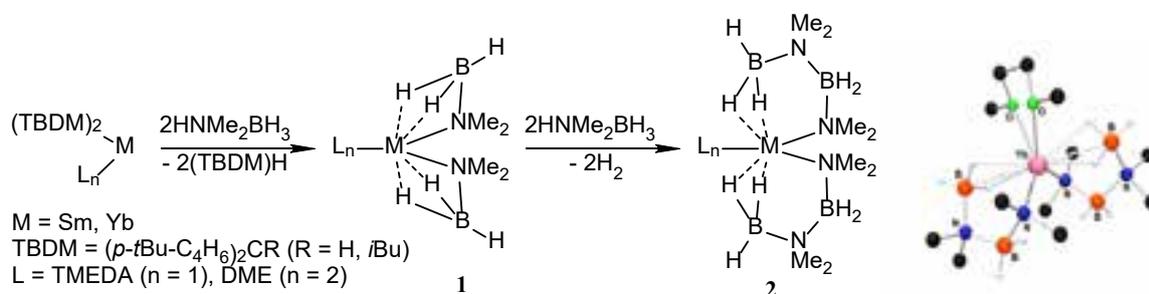


Figure 1

Here we present the results of the mechanistic and catalytic studies of amine-boranes (Me₂NH·BH₃, tBuNH₂·BH₃) dehydrogenation by rare earth metal complexes (TBDM)₂ML_n (M = Sm, Yb; TBDM = (p-tBu-C₆H₄)₂CR (R = H, iBu); L = TMEDA (n = 1), DME (n = 2)) by IR, NMR (¹H, ¹¹B) and X-Ray spectroscopies. It was shown that formation of amido-borane lanthanide complexes (1 and 2 at Figure 1) precedes catalytic dehydrogenation of aminboranes. The intermediates of the pre-catalytic reaction, kinetics of the subsequent amine-borane dehydrogenation, as well as the difference between Sm and Yb complexes will be discussed.

[1] A. Staubitz, A. P. M. Robertson, I. Manners, *Chem. Rev.*, **2010**, *110*, 4079 – 4124

[2] M. S. Hill, G. Kociok-Kohn, T. P. Robinson, *Chem. Commun.*, **2010**, *46*, 7587–7589

[3] P. Cui, T. P. Spaniol, L. Maron, J. Okuda, *Chem. Eur. J.*, **2013**, *19*, 13437 – 13444

Acknowledgements – this work have been financially supported by RFBR project № 19-03-00524 and CNR–RFBR project №18-53-7818.

e-mail: vladislava.kirkina@gmail.com

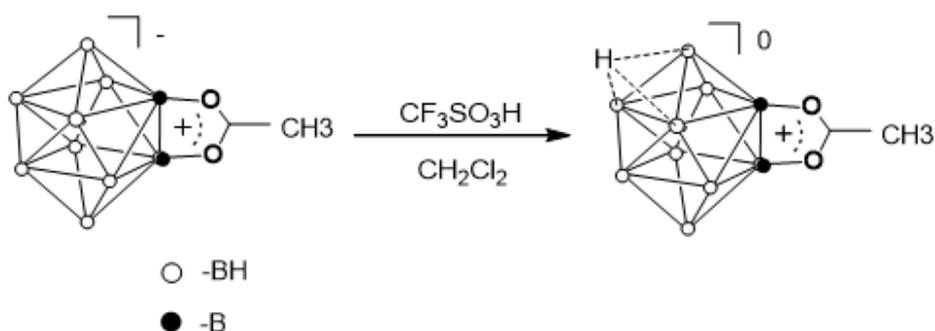
ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ ПРОТОНИРОВАНИЯ КАРБОКСОНИЕВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ КЛОЗО- ДЕКАБОРАТНОГО АНИОНА

И.Н. Ключкин^а, А.П. Жданов^а, А.С. Новиков^б

^аИнститут общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова РАН, 119991, Москва, Россия

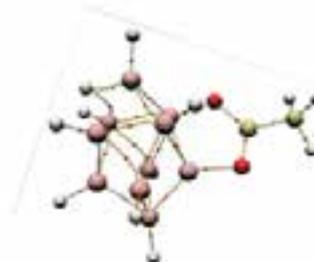
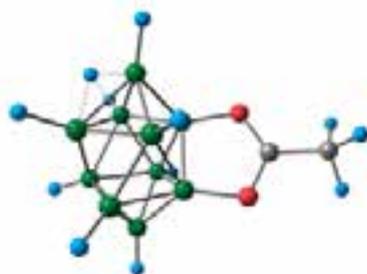
^бСанкт-Петербургский государственный университет, Институт химии,
Университетская набережная, 7-9, 199034, Санкт-Петербург, Россия

В настоящей работе теоретически и экспериментально были изучены протонированные аналоги производных клозо-декаборатного аниона с *экзо*-полиэдрическими связями бор-кислород. Получение данных комплексов осуществляли на основе взаимодействия карбоксониевых производных клозо-декаборатного аниона $[B_{10}H_8O_2CCH_3]^-$ с трифторметансульфоновой кислотой CF_3SO_3H в среде дихлорметана CH_2Cl_2 . Контроль за ходом процесса осуществляли на основе данных ^{11}B , 1H , ^{13}C ЯМР и ИК-спектроскопии.



На основе данных ^{11}B -ЯМР спектроскопии было установлено, что процесс протонирования карбоксониевого производного $[B_{10}H_8O_2CCH_3]^-$ протекает количественно, при этом побочных реакций деструкции не происходит. Образование протонированного комплекса подтверждается, тем что одна из апикальных позиций смещается в слабое поле, аналогично аниону $[B_{10}H_{10}^*H^{fac}]^-$. Замещенные позиции становятся неэквивалентными, что также указывает на то, что протон локализован на одной из треугольных граней.

Для полученных целевых веществ было выполнено квантово-химическое моделирование для установления основных структурных особенностей. Расчеты для $[B_{10}H_8O_2CCH_3*H]^0$ показали, что из всех возможных изомеров наиболее энергетически выгодным является изомер, в котором протон локализован на одной из граней, содержащих апикальную вершину.



Благодарности - работа выполнена при поддержке проекта РФФ 20-73-00326.

e-mail: klukinil@gmail.com



НИТРОЗОПРОИЗВОДНЫЕ ГИДРОКСИАРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ КАК ПОТЕНЦИАЛЬНЫЕ ХЕМОСОРБЕНТЫ КАТИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

О.В. Ковальчукова^{a,b}, Ву Тхи Нгок Ань^a, Ань Ван Нгуен^c, А.Н. Утенышев^{d,e}

^aРоссийский университет дружбы народов, Москва, РФ

^bРоссийский государственный университет им. А.Н. Косыгина, Москва, РФ

^c Университет пищевой промышленности, Хо Ши Мин, Вьетнам

^dИнститут проблем химической физики, Черноголовка, РФ

^e Первый Московский государственный медицинский университет имени И.М. Сеченова, Москва, РФ

Изучены продукты нитрозирования гидроксипроизводных бензола, толуола, бензойной кислоты и ацетофенона, а также азосоединений на их основе. Совокупностью экспериментальных (рентгеноструктурный анализ, ИК, ЯМР, электронная спектроскопия) и теоретических (DFT расчеты) методов исследования показано, что в процессе синтеза происходит таутомерная перестройка молекул, которые выделяются в гидроксиламинной форме в виде натриевых солей. В щелочной среде наблюдается диссоциация протонов гидроксиламиновых фрагментов, и анионные формы органических молекул существуют преимущественно в форме нитрозо-таутомеров, рассчитаны константы ионизации и термодинамические параметры процессов.

Совокупностью спектральных и рентгеноструктурных исследований установлено, что в состав комплексных соединений органические молекулы могут входить как в виде нейтральных молекул, так и анионных форм, образуемых за счет диссоциации атомов водорода гидроксиламиновых групп.

Методом спектрофотометрического титрования в этанольных растворах описаны равновесные процессы комплексообразования изучаемых органических лигандов с катионами металлов, определены состав и константы образования.

В процессе синтеза комплексных соединений металлов с лигандами, содержащими рядом стоящие гидроксиламиновые и карбонильные фрагменты, была отмечена их малая растворимость не только в воде и этаноле, но и в таких растворителях, как ДМФА и ДМСО. Смешивание растворов, содержащих эквимолярные количества лигандов и солей металлов, практически мгновенно приводило к осаждению металлокомплексов, и растворы, содержащие окрашенные катионы металлов, обесцвечивались.

В связи с этим синтезированные нитрозопроизводные были испытаны как потенциальные хемосорбенты для удаления катионов тяжелых металлов из разбавленных водных растворов (модель загрязненных сточных промышленных вод после первичной очистки). Установлено, что степень извлечения катионов металлов из водных растворов следовых концентраций в интервале pH лежит в пределах 81,6–99,4%.

e-mail: a,b. okovalchukova@mail.ru, c. vuanh0000@gmail.com, d,e. andruten@mail.ru.



АНИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ БЕЗМЕТАЛЬНЫХ И МЕТАЛЛСОДЕРЖАЩИХ ФТАЛОЦИАНИНОВ, ПОРФИРИНОВ И ТРИАДОДЕКААЗАГЕКСАФИРИНОВ

Д.В. Конарев^а, С.С. Хасанов,^б А.В. Кузьмин,^б

^а*Институт Проблем Химической Физики РАН, Черноголовка, РФ*

^б*Институт Физики Твердого Тела, Черноголовка, РФ*

Фталоцианины (Pc), порфирины (TPP) и триадодекаазагексафирины (Hhp) – перспективные компоненты для получения проводящих и магнитных соединений. Такие соединения могут быть получены, например окислением Pcs. Существенно меньшее внимание уделялось восстановленным безметалльным и металл-содержащим макроциклам вследствие их чувствительности к воздуху. Нами разработаны методы восстановления этих соединений и получены анионные соединения в виде монокристаллов. Это позволило установить их кристаллические структуры, а так же исследовать магнитные и оптические свойства на структурно-охарактеризованных образцах. Получена серия солей с анион-радикалами и дианионами фторированных и незамещенных фталоцианинов меди(II), в которых трианион-радикальные макроциклы имеют спиновое состояние $S = 1/2$, а тетраанионные макроциклы диамагнитны. При восстановлении атомы меди сохраняют зарядовое состояние +2 ($S = 1/2$). Показан слабый магнитный обмен между медью(II) и макроциклами, тогда как между макроциклами в стопках осуществляются эффективные магнитные взаимодействия [1]. Получена серия солей с анион-радикальными тетра(фенил-, пиридил- и пентафторфенил)порфиринами. Наличие двух анион-радикальных порфиринов в этих солях с разным катионным окружением приводит к необычным магнитным переходам, которые связаны с диспропорционированием и образованием нейтральных и дианионных порфиринов [2]. Восстановление порфиринов меди(II) и никеля(II) показало, что медь сохраняет зарядовое состояние +2 даже при образовании дианиона $\{Cu^{II}(TPP^{4-})\}^{2-}$, тогда как никель(II) при восстановлении переходит в парамагнитный никель(I) уже в анионе $\{Ni^{I}(TPP^{2-})\}^{-}$. Для последнего аниона наблюдается необычный переход из низко- в высокоспиновое состояние, связанный с термоиндуцированным переносом заряда с никеля(I) на TPP^{2-} . Большие макроциклы триадодекаазагексафиринов имеют три атома металла в своем составе, соединенные в треугольник атомом кислорода. При восстановлении они образуют дианионы $\{Cu^{II}_3O(Hhp^{-6})\}^{2-}$ и $\{Ni^{II}_2Ni^{I}O(Hhp^{5-})\}^{2-}$, в которых наблюдаются сильный магнитный обмен между Cu^{II} и макроциклом Hhp^{-6} , а так же необычные синглет-квартетные переходы, связанные с заселением триплетного состояния в Hhp^{5-} [3].

[1] D. V. Konarev, M. A. Faraonov, M. S. Batov, M. G. Andronov, A. V. Kuzmin, S.S. Khasanov, Akihiro Otsuka, H. Yamochi, H. Kitagawa and R. N. Lyubovskaya, *Dalton Trans.*, **2020**, 49, 16821-16829.

[2] D.V. Konarev, A.V. Kuzmin, S.S. Khasanov, A. F. Shestakov, D.I. Nazarov, A. Otsuka, H. Yamochi, H. Kitagawa and R. N. Lyubovskaya, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2020**, 2615-2623.

[3] D.I. Nazarov, M.K. Islyaikin, E.N. Ivanov, O.I. Koifman, M.S. Batov, L.V. Zorina, S.S. Khasanov, A.F. Shestakov, E.I. Yudanov, Y.A. Zhabanov, D.A. Vyalkin, A. Otsuka, H. Yamochi, H. Kitagawa, T. Torres and D.V. Konarev, *Inorg. Chem.*, **2021**, в печати. DOI:10.1021/acs.inorgchem.1c01132.

Благодарности – автор благодарит поддержку Российского научного фонда (№ 17-13-01215P).

e-mail: konarev3@yandex.ru



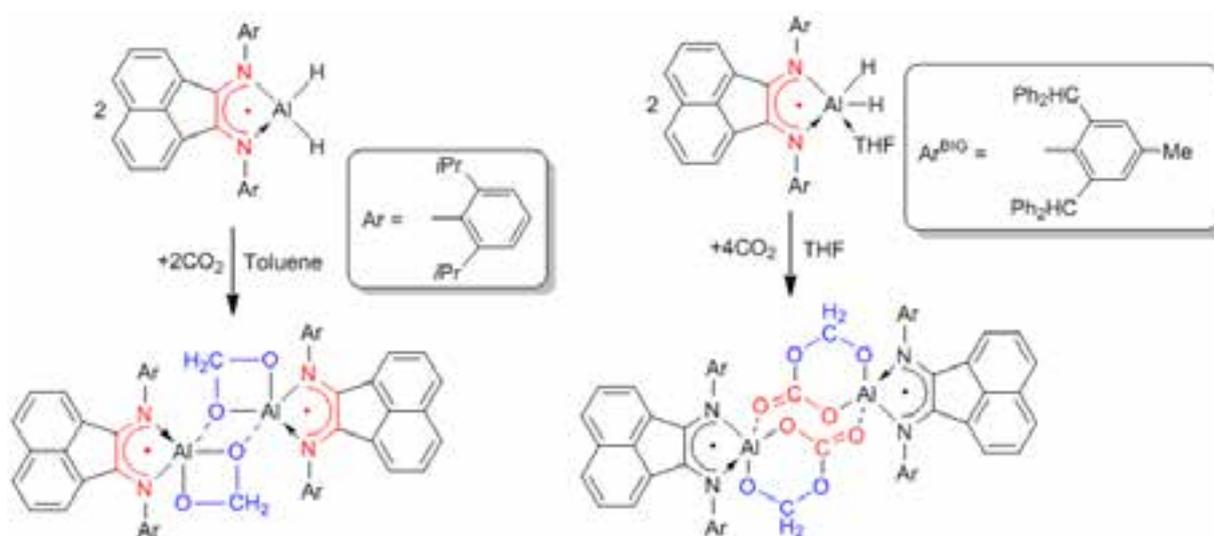
ВОССТАНОВЛЕНИЕ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА ПАРАМАГНИТНЫМИ ГИДРИДАМИ АЛЮМИНИЯ

Т.С. Копцева, А.А. Скатова, И. Л. Федюшкин

*Институт металлоорганической химии им. Г.А.Разуваева Российской академии наук,
Нижний Новгород, РФ*

Химия металлоорганических и координационных соединений играет важную роль в развитии химической науки. Достаточно много работ в последние десятилетия посвящены изучению гидридов металлов главных подгрупп. Гидриды алюминия и галлия, в частности, получили широкое распространение благодаря их высокой реакционной способности по отношению к ненасыщенным соединениям, таким как кетоны, нитрилы, олефины и алкины. Они оказались эффективными реагентами для получения халькогенидов алюминия и алюмоксанов контролируемым гидролизом, и в то же время служат катализаторами восстановления CO_2 до органических веществ.

Нами было показано, что аценафтен-1,2-дииминовые гидриды $[(\text{dpp-bian})\text{AlH}_2]$ и $[(\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian})\text{AlH}_2(\text{THF})]$ восстанавливают обе связи $\text{C}=\text{O}$ в диоксиде углерода с образованием гемдиолята $[(\text{dpp-bian})\text{AlO}_2\text{CH}_2]_2$ и карбоната $[(\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian})\text{AlOCH}_2\text{OCO}_2]_2$. В свою очередь, смешанные гидриды алюминия $[(\text{dpp-bian})\text{AlH}(\text{X})]$ ($\text{X} = \text{Cl}$ или Me) реагируют с диоксидом углерода с образованием алюмоксанов $[(\text{dpp-bian})\text{Al}(\text{X})_2(\mu\text{-O})]$ ($\text{X} = \text{Cl}$ или Me). [1]



[1] T. S. Koptseva, M. V. Moskalev, A. A. Skatova, R. V. Rummyantsev, G. K. Fukin, I. L. Fedushkin, *Inorg. Chem.* **2021**, in press.

Благодарности – работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 20-13-00052).

e-mail: koptseva@iomc.ras.ru



ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ В КАЧЕСТВЕ ПРЕДШЕСТВЕННИКОВ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОСПЛАВОВ И МЕТАЛЛ-ОКСИДНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ В СИСТЕМАХ ПАЛЛАДИЙ-ХРОМ И ПЛАТИНА -ХРОМ

С.В. Корнев^a, **В. Лагунова**^{a,b}, **Е. Филатов**^a, **П. Плюснин**^a, **Д. Потемкин**^{a,c}, **Ю. Шубин**^a

^aИнститут неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, РФ

^bНовосибирский государственный университет, Новосибирск, РФ

^cИнститут катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, РФ

Чрезвычайно трудно переоценить роль благородных металлов в развитии современной промышленности, особенно в таких отраслях, как приборостроение, микроэлектроника и химическое производство. Многие практически важные технологии и процессы немыслимы без катализаторов, содержащих благородные металлы. С другой стороны, весьма актуальным направлением в области материаловедения является разработка металлических и металлосодержащих наноматериалов для различных областей применения. Удобными предшественниками для синтеза монометаллических и полиметаллических (сплавных) наночастиц, как в чистом виде, так и в виде композитных материалов являются Координационные соединения благородных металлов. Один из наиболее эффективных путей синтеза таких материалов – твердофазное разложение (восстановление) комплексных соединений.

В докладе представлена информация о различных координационных соединениях, которые могут выступать в роли предшественников биметаллических и металл-оксидных систем, содержащих палладий (платину) и хром. Приведены данные об особенностях синтеза комплексных солей, их строения, основных физико-химических свойствах и поведении в реакциях твердофазного разложения при различных условиях.

Соли, содержащие катион $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ и галогенидные комплексы платины(II) или палладия(II) в качестве анионов являются достаточно удобными стартовыми веществами для получения биметаллических ультрадисперсных частиц как в свободном, так и в нанесенном состоянии. Отсутствие кислорода в предшественниках позволяет получать при их термолизе в восстановительной атмосфере, при сравнительно низкой температуре, как неупорядоченные однофазные наносплавы, так и системы с различной степенью упорядочения.

При наличии атомов кислорода в составе предшественников ($[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{Pd}(\text{Ox})_2]$, $[\text{Pt}(\text{Pd})(\text{NH}_3)_4]\text{Cr}_2\text{O}_7$, $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{CrO}_4$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)\text{Cr}_2\text{O}_7]\text{NO}_3$) даже в «жестких» восстановительных условиях образуются различные металл-оксидные системы на основе оксида хрома(III). Кроме того, установлено, что процесс термического разложения синтезированных соединений в атмосфере кислорода сопровождается образованием фаз $\text{Pt}(\text{Pd})\text{CrO}_2$ со структурой дельтафосфита.

Установлено, что каталитические свойства полученных металл-оксидных систем $\text{Pt}-\text{Cr}_2\text{O}_3$ и $\text{Pd}-\text{Cr}_2\text{O}_3$ значительно превосходят свойства монометаллических Pt и Pd катализаторов в CO TOX и PROX процессах. Присутствие Cr_2O_3 увеличивает окислительную активность металлов, что связано с появлением контактов платиновый металл-оксид хрома.

e-mail: korenev@niic.nsc.ru



СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ КОМПЛЕКСОВ КРЕМНИЯ С ЗАМЕЩЕННЫМИ КАТЕХОЛЯТНЫМИ ЛИГАНДАМИ

А.А. Корлюков^а, В.В. Негребецкий^б, Е.П. Крамарова^б, А.Д. Володин^а, П.А. Буйкин^а, А.Д. Шагина^б, А.В. Вологжанина^а

^аИНЭОС им. А.Н. Несмеянова РАН, 119991, г. Москва, 119334, ул. Вавилова, 28, РФ

^бРНИМУ им. Н.И. Пирогова, 117997, г. Москва, ул. Островитянова, 1, РФ

Несмотря на то, что комплексы, содержащие катехолятные лиганды, являются одними из наиболее изученных классов соединений пента- и гексакоординированного кремния, они продолжают привлекать внимание своей способностью генерировать радикалы и молекулы, обладающие свойствами Льюисовских суперкислот [1].

В ходе данной работы был синтезирован ряд солей, содержащих в своем составе анионные комплексы $[\text{Si}(\text{IV})\text{LCat}^x]^-$ (L = ацетамид или капролактан, Cat^x = пирокатехин, замещенный по фенильной группе) и катионы дициклогексиламмония и калия. Строение солей и, в частности, анионных комплексов было охарактеризовано с помощью комбинации физико-химических методов (рентгенодифракционные исследования, ^1H , ^{13}C и ^{29}Si ЯМР и ИК-спектроскопия). Все лиганды в составе аниона являются бидентатно-хелатными, в том числе заместитель L, который, помимо связи Si-C, образует дополнительную координационную связь Si-O с участием карбонильной группы. Таким образом, координационный полиэдр атома кремния – искаженный октаэдр. Природа заместителей фенильной группы пирокатехинового лиганда почти не влияет на длину координационной связи Si1-O1, тогда как длины связей Si-O с замещенными катехолятными лигандами меняются в широком интервале (1.7638(17) – 1.830(2) Å), что может быть объяснено участием соответствующих атомов кислорода в водородных связях. Судя по величинам химических сдвигов ^{29}Si ЯМР, в растворе атом кремния также гексакоординирован. Число зарегистрированных потенциалов окисления оказалось различным (от одного до трех), и их величина лежит в достаточно широком интервале (0.006 – 0.0928 В). Предполагается, что первый потенциал окисления связан с отрывом органического заместителя от атома кремния, тогда как остальные – с электрохимическими превращениями замещенных пирокатехиновых лигандов. Результаты оптимизации структур, соответствующих восстановленным и окисленным формам (добавление и удаление электрона), квантовохимическими методами свидетельствуют о стабильности их дублетного состояния (кроме бромсодержащих замещенных пирокатехиновых лигандов). Координационные связи Si-O в них заметно отличаются от таковых в изолированных катионных комплексах.

[1] D. Hartmann, M. Schädler, L. Greb, Chem. Sci., 2019, 10, 7379–7388.

Благодарности – авторы благодарят РФФИ (грант № 19-29-08021) за финансовую поддержку

e-mail: alex@xrlab.ineos.ac.ru



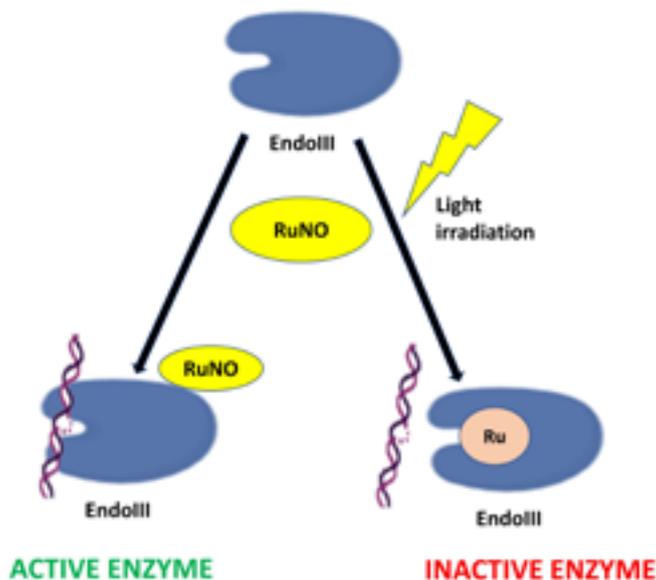
ФОТОХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ГЕТЕРОЛИГАНДНЫХ НИТРОЗОКОМПЛЕКСОВ РУТЕНИЯ

Г.А. Костин^a, А. Михайлов^a, И. Грин^b

^aИнститут неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, РФ

^bИнститут химической биологии и фундаментальной медицины, Новосибирск, РФ

Процессы первичного и вторичного фотолиза гетеролигандных нитрозокомплексов $[\text{RuNO}(\text{NO}_2)_2\text{L}_2\text{OH}]$ (L - N-донорные гетероциклы) в различных растворителях изучены методами ИК, ЯМР, ЭПР и УФ – спектроскопии. Показано, что первичной фотохимической реакцией является разрыв связи Ru-NO, сопровождающийся процессом сольватации получаемого пятикоординированного интермедиата рутения (III). В зависимости от растворителя квантовый выход первичной стадии фотолиза варьируется в диапазоне 6-11 %. Дополнительное исследование первичного процесса с микросекундным разрешением позволило определить промежуточные интермедиаты этой стадии. Последующие фотолитические реакции связаны с восстановлением рутения (III) и процессами замещения и перегруппировки лигандов в получаемых комплексах рутения (II). *In vitro* показано, что комплекс $[\text{RuNO}(\text{NO}_2)_2(3\text{-MePy})_2\text{OH}]$ способен к фотоиндуцированному ингибированию ферментной активности ДНК гликозилаз из разных структурных суперсемейств после облучения синим светом (445 нм). Предложен возможный механизм ингибирования, включающий взаимодействие рутений-содержащих продуктов фотолиза с активным центром белка.



e-mail: kostin@niic.nsc.ru



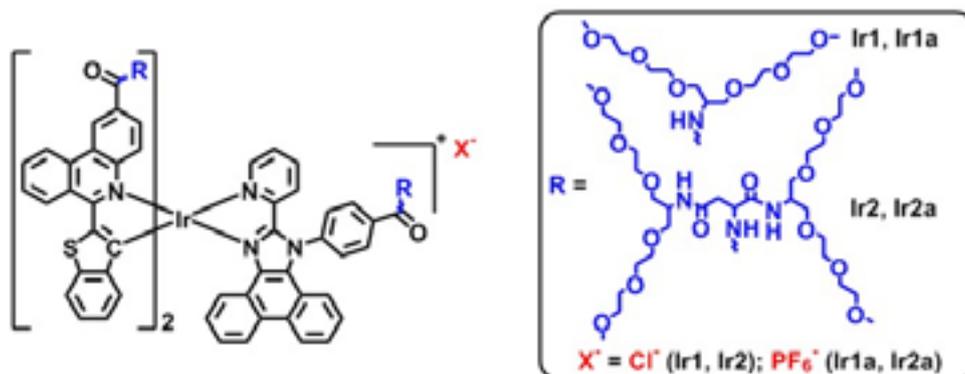
ФОСФОРЕСЦЕНТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ИРИДИЯ: СИНТЕЗ, ИЗУЧЕНИЕ ФОТОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И ПРИМЕНЕНИЕ В БИОИМИДЖИНГЕ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ УРОВНЯ ОКСИГЕНАЦИИ

И.С. Кригченков, А. Соломатина, С. Туник

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, РФ

Синтез и изучение комплексов переходных металлов, проявляющих фосфоресценцию в ближней инфракрасной области, является весьма актуальной темой координационной химии, поскольку подобные соединения имеют высокий потенциал использования в *in vivo* и *in vitro* биоимиджинге. Наличие этого потенциала обусловлено рядом свойств данных комплексов, которые выгодно отличают их от других люминофоров. К этим свойствам относятся большой Стоксов сдвиг, времена жизни возбужденных состояний в микросекундном диапазоне, чувствительность эмиссии к присутствию молекулярного кислорода, высокая стабильность к фотовыгоранию и возможность возбуждения и проявления люминесценции в «окне прозрачности» биологических тканей.

Нами была получена, охарактеризована и изучена серия новых бисциклометаллированных комплексов иридия с динитрильными лигандами, проявляющих кислород-зависимую фосфоресценцию в ближнем ИК диапазоне. Данные комплексы отличались количеством олигоэтиленгликолевых групп, которые были введены для придания целевым веществам водорастворимости и биосовместимости, а также противоионами (см. ниже).



Комплекс **Ir1a** оказался неводорастворимым, видимо, ввиду повышенной липофильности противоиона. Комплексы **Ir2** и **Ir2a** продемонстрировали заметно меньшую токсичность в МТТ тестах (выживаемость клеток более 80% при концентрации комплексов вплоть до 150 мкМ), чем соединение **Ir1**. Эксперименты по локализации показали, что комплекс **Ir1** преимущественно проникает в митохондрии, а соединения **Ir2** и **Ir2a** в лизосомы. Проявление этими веществами чувствительности эмиссии к присутствию молекулярного кислорода позволило их применить в экспериментах по РЛИМ биоимиджингу и успешно отслеживать развитие гипоксии в изучаемых клетках по росту времени жизни фосфоресценции (с 2.0-2.3 мкс при нормоксии до 2.8-3.0 мкс при моделировании гипоксии).

Благодарности – работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант №18-73-10021), с использованием оборудования Научного парка СПбГУ (ресурсные центры Магнитно-резонансные методы исследования, Методы анализа состава вещества, Оптические и лазерные методы исследования вещества)

e-mail: i.s.kritchenkov@spbu.ru

DEEP NEURAL NETWORK MODEL FOR HIGHLY ACCURATE PREDICTION OF BODIPYS ABSORPTION

A.A. Ksenofontov^a, M.M. Lukanov^{a,b}, P.S. Bocharov^{a,b}, I.V. Tetko^{a,c,d}

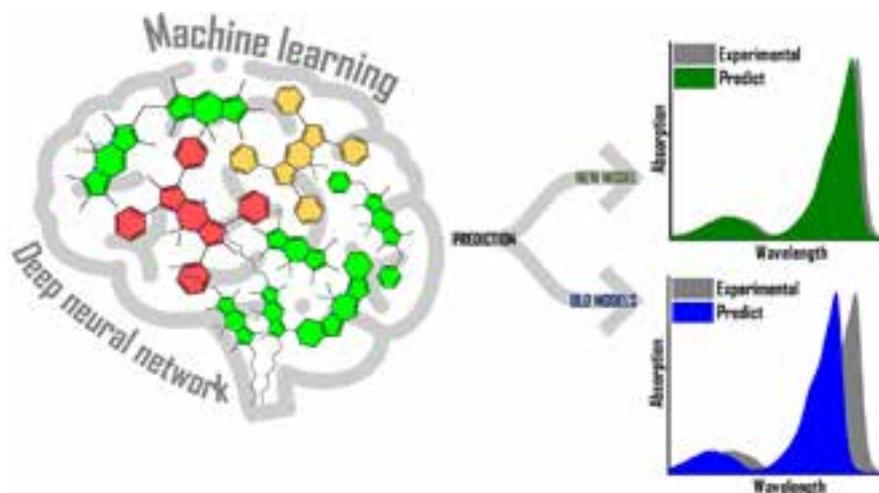
^a*G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Russia*

^b*Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Russia*

^c*Helmholtz Zentrum München-German Research Center for Environmental Health (GmbH), Institute of Structural Biology, Germany*

^d*BIGCHEM GmbH, Germany*

This report will present the results of the study of a possibility to accurately predict the absorption maximum wavelength of BODIPYs using machine learning methods and several sets of descriptors. We found that previously reported models had low accuracy (40-57 nm) to predict BODIPYs due to the limited dataset sizes and/or number of BODIPYs (few hundreds). New models developed in this study are based on data of 6000-plus fluorescent dyes (including 4000-plus BODIPYs) and the deep neural network architecture. The high prediction accuracy (five-fold cross-validation root mean squared error (RMSE) of 18.4 nm) was obtained using a consensus model, which was more accurate than any of the individual models. This model provided the excellent accuracy (RMSE of 8 nm) for molecules previously synthesized in our laboratory as well as for prospective validation of three new BODIPYs. We found that exclusion of the solvent properties did not significantly influence its accuracy since only few BODIPYs exhibited effective solvatochromism. The analysis of compounds with large errors suggested that compounds capable of entering into intermolecular interactions with solvent or salts are likely to be incorrectly predicted, which will be further investigated in other studies. The consensus model is publicly available as <https://ochem.eu/model/134921> [1] and will help the other researchers to accelerate design of new dyes with desired properties.



[1] I.V. Tetko, U. Maran, A. Tropsha, *Mol. Inform.*, **2017**, *36*, 1600082

Acknowledgments – this work received financial support of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation [No. 075-15-2021-579]. The authors thank Alvascience Srl and ChemAxon for a possibility to use alvaDesc and Corina programs in their study.

e-mail: ivalex.09@mail.ru



СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРАЛЬНЫХ СВОЙСТВ ФЛУОРЕСЦЕНТНЫХ МАРКЕРОВ НА ОСНОВЕ BODIPY

К.В. Ксенофонтова^a, А. Кернер^a, Е. Молчанов^a, Е. Румянцев^{a,b}, Ю. Марфин^a

^aИвановский государственный химико-технологический университет, Иваново, РФ

^bИвановский государственный политехнический университет, Иваново, РФ

Одним из перспективных направлений современной химии является разработка флуоресцентных маркеров для белковых молекул. По этой причине особый интерес представляют борфторидные комплексы дипиррометена (BODIPY), которые обладают рядом практически ценных свойств, выгодно выделяющих их на фоне других органических флуорофоров.

В рамках настоящей работы был синтезирован и затем охарактеризован посредством масс-спектрометрии, ИК- и ЯМР-спектроскопии флуоресцентный краситель на основе BODIPY, содержащий в своем составе реакционноспособную по отношению к тиолам иодацетамидную группу (см. рисунок 1).

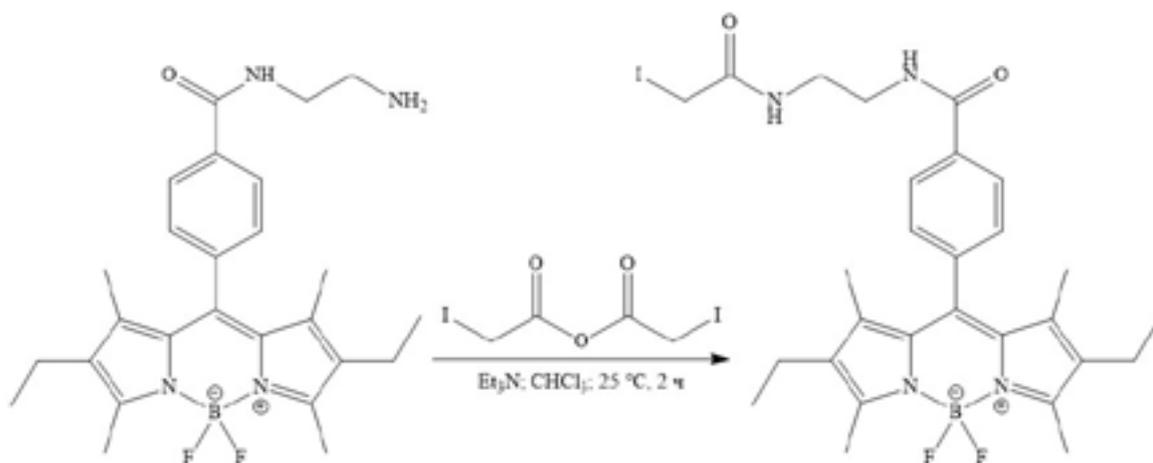


Рисунок 1 – Схема синтеза BODIPY с иодацетамидной группой [1]

Для целевого BODIPY-флуорофора были получены спектры поглощения и флуоресценции, а также рассчитаны фотофизические характеристики в ряду различных по своей природе растворителей.

Кроме того, был изучен процесс взаимодействия синтезированного реакционноспособного красителя на основе BODIPY с бычьим сывороточным альбумином методом изомолярных серий. Полученные результаты свидетельствуют о перспективности использования данного соединения для целей флуоресцентной маркировки белковых молекул.

[1] H. Kang, R. Haughland, Patent N 5274113 United States, 1993, 1-21.

Благодарности – авторы выражают благодарность Совету по грантам Президента Российской Федерации за финансовую поддержку исследования (стипендия СП-2910.2021.4).

e-mail: kvk@isuct.ru



ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРА СПИН-КРОССОВЕРА В КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЯХ ЖЕЛЕЗА(II) С АЗОТСОДЕРЖАЩИМИ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ

Л.Г. Лавренова

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева, Новосибирск, РФ

Спин-кроссовер (СКО) в координационных соединениях 3d-металлов с электронной конфигурацией d^4-d^7 происходит под влиянием внешних воздействий: температуры, давления или облучения светом определенной длины волны [1,2]. Комплексы, проявляющие СКО, обладают свойством «бистабильности» – способностью к существованию в двух состояниях: низкоспиновом ($S=0$) и высокоспиновом ($S=2$) с достаточно продолжительным временем жизни, вследствие чего они могут служить материалами для устройств молекулярной электроники, в частности, для создания систем памяти.

В докладе будут представлены магнитные свойства новых комплексов железа(II) с 2,6-бис(бензимидазол-2-ил)пиридином (L) и различными внешнесферными анионами [3-5]. Состав синтезированных комплексов $[\text{FeL}_2]\text{A}_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{A} = \text{Br}^-, \text{NO}_3^-, \text{ClO}_4^-, \text{SO}_4^{2-}, \text{ReO}_4^-, \text{SiF}_6^{2-}, \text{B}_{10}\text{H}_{10}^{2-}, \text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$, $n = 0,5-2$). Два лиганда координируются к иону Fe(II) по тридентатно-циклическому типу двумя атомами азота циклов монодентатно-координированного имидазола и атомом азота пиридина с образованием октаэдрического координационного полиэдра (узел FeN_6), что является предпосылкой проявления спин-кроссовера. По данным спектров диффузного отражения полученных комплексов проведена оценка силы поля лигандов. Результаты расчетов показали, что 2,6-бис(бензимидазол-2-ил)пиридин является лигандом сильного поля, значение $10 Dq$ составляет $2,0 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$.

Исследование зависимости $\mu_{\text{эфф}}(T)$ в диапазоне температур 80-500 К показало, что все соединения обладают высоко-температурным СКО $^1\text{A}_1 \rightleftharpoons ^5\text{T}_2$. Температуры прямого перехода, при нагревании, $T_c \uparrow$, и обратного, при охлаждении, $T_c \downarrow$, в зависимости от аниона в составе комплекса изменяются в интервале 330-500 К. В ряде комплексов СКО происходит в две ступени. В докладе будут обсуждаться основные характеристики спин-кроссовера $^1\text{A}_1 \rightleftharpoons ^5\text{T}_2$ в изучаемых комплексах железа(II). Сравнение характера СКО в синтезированных и ранее изученных соединениях с 1,2,4-триазолами и *трис*(пиразол-1-ил)метанами показывает, что для всех классов комплексов наблюдается существенная зависимость $T_c \uparrow$ от состава соединения: лиганда, аниона, присутствия и числа молекул кристаллизационной воды.

[1] M.A. Halcrow, *Spin-Crossover Materials Properties and Applications*, **2013**, 562 p.

[2] O.G. Shakirova, L.G. Lavrenova // *Crystals*, **2020**, *10*, 843.

[3] Л.Г. Лавренова, И.И. Дюкова, Е.В. Коротаев и др., Журн. неорг. химии, **2020**, *65*, 34.

[4] A.D. Ivanova, E.V. Korotaev, V.Yu. Komarov et al., *New. J. Chem.*, **2020**, *44*, 5834.

[5] A.D. Ivanova, L.G. Lavrenova, E.V. Korotaev et al., *Rus. J. Inorg. Chem.*, **2020**, *65*, 1687.

Благодарности – работа частично поддержана Российским научным фондом, грант № 20-63-46026.

e-mail: ludm@niic.nsc.ru



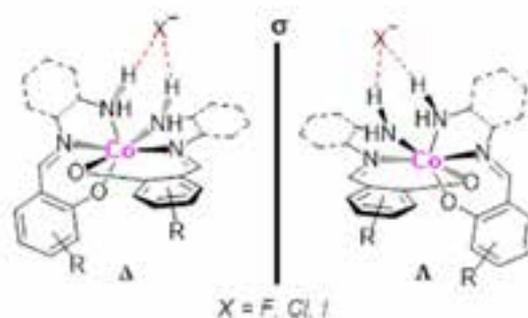
ХИРАЛЬНЫЕ КОМПЛЕКСЫ КОБАЛЬТА(III) КАК «ЗАМАСКИРОВАННЫЕ ОРГАНОКАТАЛИЗАТОРЫ» АСИММЕТРИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

В.А. Ларионов^{a,b}, М. Емельянов^a, А. Смольяков^a, Ю. Белоконов^a, В. Малеев^a

^aИнститут элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, РФ

^bРоссийский университет дружбы народов (РУДН), Москва, РФ

Хиральные органокатализаторы широко применяются для синтеза биологически активных соединений как в лабораторной практике, так и в производственных масштабах. В последнее десятилетие был разработан новый класс хиральных металлокомплексных соединений, которые в реакциях выступали в качестве органокатализаторов, т.к. ион металла не участвовал в активации субстратов в переходном состоянии [1]. Такие металл-темплатные комплексы показали высокую каталитическую активность и энантиоконтроль при очень маленьких нагрузках по сравнению с классическими органокатализаторами [1].



Работая в данном направлении, мы создали новый класс каталитических систем – стереохимически инертные октаэдрические комплексы кобальта(III) на основе коммерчески доступных хиральных диаминов и различных салициловых альдегидов (Рисунок) [2,3]. В данных комплексах аминогруппы становятся эффективными донорами водородных связей за счет координации с ионом металла. Полученные хиральные комплексы проявили эффективную каталитическую активность в асимметрических реакциях, давая целевые продукты с энантиоселективностью до 96% ee [2-8].

- [1] T. Cruchter and V.A. Larionov, *Coord. Chem. Rev.*, **2018**, 376, 95-113.
 [2] Y.N. Belokon', V.A. Larionov, A.F. Mkrtchyan, V.N. Khrustalev, A. Nijland, A.S. Saghiyan, I.A. Godovikov, A.S. Peregudov, K.K. Babievsky, N.S. Ikonnikov and V.I. Maleev, *Russ. Chem. Bull.*, **2012**, 61, 2252-2260.
 [3] Y.N. Belokon, V.I. Maleev, M. North, V.A. Larionov, T.F. Savel'yeva, A. Nijland and Y.V. Nelyubina, *ACS Catal.*, **2013**, 3, 1951-1955.
 [4] V.I. Maleev, M. North, V.A. Larionov, I.V. Fedyanin, T.F. Savel'yeva, M.A. Moscalenko, A.F. Smolyakov and Y.N. Belokon, *Adv. Synth. Catal.*, **2014**, 356, 1803-1810.
 [5] V.A. Larionov, E.P. Markelova, A.F. Smolyakov, T.F. Savel'yeva, V.I. Maleev and Y.N. Belokon, *RSC Adv.*, **2015**, 5, 72764-72771.
 [6] V.A. Larionov, S.M. Peregudova, V.I. Maleev and Y.N. Belokon, *Russ. Chem. Bull.*, **2016**, 65, 685-688.
 [7] Z.T. Gugkaeva, V.A. Larionov, M.A. Moskalenko, V.N. Khrustalev, Y.V. Nelyubina, A.S. Peregudov, A.T. Tsalojev, V.I. Maleev and Y.N. Belokon, *Synthesis*, **2018**, 50, 607-616.
 [8] T.F. Savel'yeva, O.V. Khromova, V.A. Larionov, A.F. Smol'yakov, I.V. Fedyanin, Y.N. Belokon and V.I. Maleev, *Catalysts*, **2021**, 11, 152.

Благодарности - работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ, проект № 20-13-00155.

e-mail: larionov@ineos.ac.ru



РАЗНОЛИГАНДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ И ЭНДОГЕННЫХ МЕТАЛЛОВ НА ОСНОВЕ АЗОЛОВ И ПОЛИПИРИДИНОВ КАК АГЕНТЫ ДЛЯ БИОВИЗУАЛИЗАЦИИ И ПРОТИВООПУХОЛЕВОЙ ТЕРАПИИ

Е.В. Лидер

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

Разнолигандные комплексы меди(II) на основе 1,10-фенантролина и его производных широко исследуются в качестве потенциальных противоопухолевых препаратов. В частности, некоторые соединения из серии Casioreínas находятся на стадии доклинических испытаний. Тем не менее, известно лишь несколько примеров разнолигандных комплексов меди(II) с тетразолами, а биологические свойства изучены для еще меньшего числа координационных соединений.

В рамках данной работы синтезирована и охарактеризована серия разнолигандных комплексов меди(II), кобальта(II) и марганца(II) с рядом производных тетразола и полипиридина (2,2'-бипиридин (bipy), 1,10-фенантролин (phen), 4,4'-диметил-2,2'-бипиридин (dmbipy), 4,7-диметил-1,10-фенантролин (dmphen)), и серия комплексов лантанидов(III) с азотсодержащими лигандами. Полученные соединения охарактеризованы с помощью элементного и рентгенофазового анализа, ИК-спектроскопии. С помощью рентгеноструктурного анализа показано, что за счет мостиковой функции тетразольного цикла в основном образуются полиядерные структуры, при этом для комплексов марганца характерно большее структурное разнообразие, чем для комплексов меди(II): получены моно-, би- и трехядерные соединения марганца(II), в то время как смешаннолигандные комплексы меди(II) в основном образуют биядерные структуры. Строение соединений лантанидов(III) – полимерные цепочки, где в окружении иона металла находятся десять атомов кислорода. Устойчивость ряда смешаннолигандных комплексов меди(II), кобальта(II) и марганца(II) в водном растворе и в фосфатном буфере исследована методом оптической спектроскопии. Показано, что комплексы меди(II) более стабильны в физиологических условиях, чем комплексы кобальта(II) и марганца(II).

Влияние лигандов и некоторых комплексов на жизнеспособность клеток оценивали на клеточных линиях Hep2 (карцинома гортани человека), MCF-7 (аденокарцинома молочной железы) и HepG2 (клетки гепатокарциномы). Показано, что цитотоксические свойства наиболее выражены у комплексов меди(II), при этом токсичность сильно зависит от полипиридинового лиганда и усиливается при переходе от бипиридина к фенантролину: $bipy < dmbipy < phen < dmphen$.

Исследование фотолюминесцентных свойств комплексов лантанидов показало, что для комплексов европия(III) наблюдается полный перенос энергии с органического лиганда на ион металла. В спектрах люминесценции соединений самария(III) и тербия(III) наблюдаются как полосы эмиссии лиганда, так и полосы лантанидов(III), что указывает на неполный перенос энергии.

Благодарности – исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-73-10207)

e-mail: lisalider@ngs.ru



МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ ОКТАЭДРИЧЕСКИХ ХАЛЬКОЦИАНИДНЫХ КЛАСТЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ РЕНИЯ И КАТИОНОВ ЛАНТАНИДОВ

Ю.М. Литвинова, Я.М. Гайфулин, Ю.В. Миронов

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

В последние десятилетия химия металл-органических координационных полимеров (МОКП) стала одной из наиболее бурно развивающихся областей химии. Особенное внимание уделяется синтезу и исследованию МОКП с каркасной структурой. Одним из наиболее простых методов получения таких соединений является их самосборка в растворе из катионов металлов или полиядерных комплексов (координационных узлов) и различных полидентатных молекул-линкеров. В качестве полиядерных комплексов могут выступать различные кластерные комплексы. В частности, октаэдрические халькоцианидные кластерные комплексы рения $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CN})_6]^{4+}$ (Q = S, Se, Te) являются удобными строительными блоками для синтеза МОКП на их основе. Хорошая гидролитическая и термическая стабильность, яркая люминесценция и способностью к обратимому окислению делает такие кластеры перспективными с точки зрения получения МОКП с различными физико-химическими свойствами. Наша работа посвящена исследованию взаимодействия кластерных комплексов $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CN})_6]^{4+}$ и катионов лантанидов в присутствии различных полидентатных органических молекул-линкеров в водных растворах. Было получено три больших серии каркасных МОКП. В присутствии гетероциклических дикарбоновых кислот была получена серия соединений с формулой: $[\{\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_3\}_2(\text{L})\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (L = фуран/тиофен/селенофен-2,5-дикарбосилат анион) [1]. Соединения являются пористыми, демонстрируют люминесценцию, способны к обратимому окислению в твердом теле и имеют высокие значения селективности CO_2/N_2 и CO_2/CH_4 . Гидротермальный синтез в присутствии изоникотинамида привел к получению каркасных МОКП, включающих в свою структуру полиядерные кубановые комплексы $\{\text{Ln}_4(\mu_3\text{-OH})_4\}^{8+}$: $[\{\text{Ln}_4(\mu_3\text{-OH})_4(\mu\text{-ina})_1(\text{ina})_3(\text{H}_2\text{O})_6\}\{\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6\}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (ina = изоникотинат; Ln = Pr, Nd, Sm-Er) [2]. Для обеих серий кластерный анион выступал в качестве металлолинкера, связывая в каркас 1D-цепочки образованные катионами Ln^{3+} и органическими линкерами. Особый интерес представляет последняя серия соединений, полученная в присутствии гибкого лиганда – адипамида. Серия соединений с формулой $\text{Cs}[\text{Ln}(\text{adp})_2\{\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CN})_6\}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (Q = S, Se; adp = адипамид; Ln = Nd, Sm-Dy) была также получена в водных растворах. Интересным является то, что в координационном окружении катионов лантанидов Ln^{3+} отсутствуют молекулы воды.

[1] Y.M. Litvinova, Y.M. Gayfulin and Y.V. Mironov, *Inorg. Chem.*, **2018**, 57, 2072-2084.

[2] Y.M. Litvinova, Y.M. Gayfulin and Y.V. Mironov, *Inorg. Chem. Front.*, **2019**, 6, 1518-1526.

[3] Y.M. Litvinova, Y.M. Gayfulin and Y.V. Mironov, *CrystEngComm*, **2020**, 22, 7935-7943.

Благодарности - исследование выполнено за счет гранта Российского Фонда Фундаментальных Исследований (проект №18-29-04007)

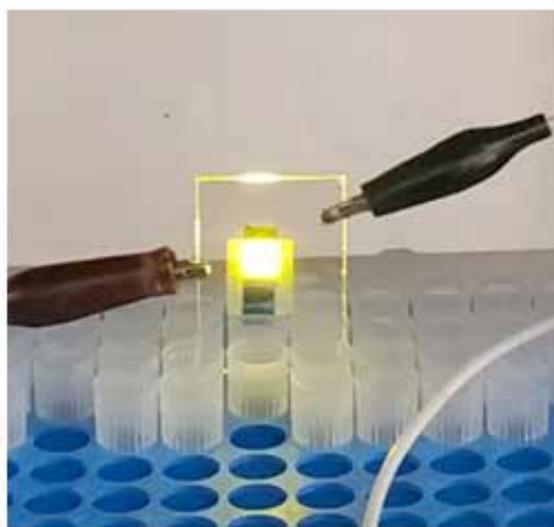
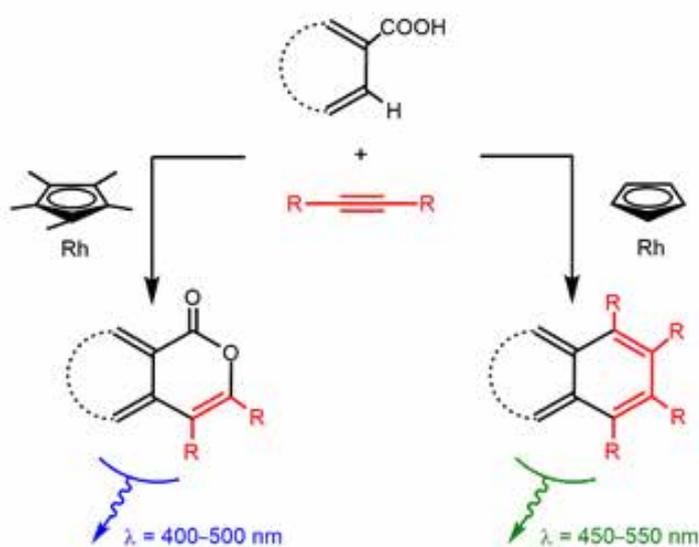
e-mail: litvinova@niic.nsc.ru, jacob.gaif@gmail.com, yuri@niic.nsc.ru

RECENT ADVANCES IN CONSTRUCTION OF ISOCOUMARINS AND PAHS VIA C–H ACTIVATION FOR ORGANIC LIGHT-EMITTING DEVICES

D.A. Loginov, M.A. Arsenov, A.P. Molotkov

*A.N.Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of Russian Academy of Sciences,
Moscow, Russian Federation*

Isocoumarins, as well as polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), are of special interest due to their high stability and fluorescent properties. In particular, these compounds have a flat π -conjugated structure, which provides a strong increase in the Stokes shift of fluorescence emission [1–3]. In the present work, we report an efficient protocol for the synthesis of π -extended isocoumarins and PAHs based on the oxidative coupling of aromatic carboxylic acids with internal alkynes catalyzed by (cyclopentadienyl)rhodium complexes. The selectivity of the catalytic reactions strongly depends on the methylation of the Cp ligand at the rhodium atom. The pentamethyl derivative $[\text{Cp}^*\text{RhCl}_2]_2$ predominantly gives isocoumarins, while the non-methylated complex $[\text{CpRhI}_2]_n$ produces naphthalene derivatives. The compounds prepared exhibit fluorescence emission in the blue-green region (400–550 nm). Based on 7,8-diphenyl-10H-phenaleno[1,9-gh]isochromen-10-one as an emissive layer, the OLED structure was manufactured.



The mechanism of catalytic reactions as well as the impact of solvent and oxidant nature on the reaction efficiency will be also discussed.

- [1] D. A. Loginov, A. P. Molotkov, and N. E. Shepel, *J. Organomet. Chem.*, **2018**, 867, 67–70.
- [2] A. P. Molotkov, M. A. Arsenov, D. A. Kapustin, D. V. Muratov, N. E. Shepel', Y. V. Fedorov, A. F. Smol'yakov, E. I. Knyazeva, D. A. Lypenko, A. V. Dmitriev, A. E. Aleksandrov, E. I. Maltsev, and D. A. Loginov, *ChemPlusChem*, **2020**, 85, 334–345.
- [3] S. Qian, H. Zhang, J. Lan, and Z. Bin, *Organic Electronics*, **2020**, 84, 105792.

Acknowledgements - this work was supported by the Russian Science Foundation (Grant No. 17-73-30036).

e-mail: dloginov@ineos.ac.ru



В ПОИСКАХ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПРОТИВОТУБЕРКУЛЕЗНОЙ И ПРОТИВООПУХОЛЕВОЙ НАПРАВЛЕННОСТИ

**И.А. Луценко^a, М.А. Кискин^a, П.В. Примаков^b, Ю.В. Нелюбина^b, О.Б. Беккер^c,
И.К. Мальянц^d, В.А. Шендер^d, И.Л. Еременко^a**

^a *Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, РФ*

^b *Институт элементарорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, РФ*

^c *Институт общей генетики им. Н.И. Вавилова РАН, Москва, РФ*

^d *Федеральный научно-клинический центр физико-химической медицины
Федерального медико-биологического агентства, Москва, РФ*

Развитие таргетной медицинской химии связано с поиском биологически активных молекул, способных одновременно воздействовать на несколько биомишеней (компоненты клеточной стенки, метаболизм ДНК, механизмы блокировки процессов транскрипции / трансляции и т.д.). К числу таких молекул могут относиться органические молекулы и координационные соединения на их основе. В настоящее время комплексообразование ионов эссенциальных (жизненнонеобходимых) металлов считается одной из стратегий повышения антимикробной активности, например, против чувствительных, мультирезистентных штаммов микобактерий туберкулеза (МБТ), а также МБТ в dormantном (спящем) состоянии. Кроме этого, ряд комплексов на основе платины, меди и др. металлов показывают перспективность использования для химиотерапии злокачественных новообразований.

Цель данного исследования заключалась в разработке способов химической сборки ряда новых координационных соединений с биогенными металлами, анионами пирролизево́й кислоты (HFur) и N-донорными лигандами, системное изучение комплексов в зависимости от структуры молекул, природы ионов комплексообразователя и органических лигандов, определение биологической активности *in vitro* в отношении штаммов *Mycobacterium smegmatis*, *Mycobacterium tuberculosis* H37Rv (палочка Коха) и клеток рака яичника SCOV3. Был получен ряд комплексов моно- ($[M(fur)_2L(H_2O)_x]$), би- ($[M_2(fur)_4L_2]$) ($M = Mn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}$;

L = пиридин, 2,2'-дипиридил, 1,10-фенантролин, 4-фенилпиридин, 3-аминопиридин) и полиядерного ($[Co_3O(fur)_6(H_2O)_3]$, $[Fe_3O(fur)_6(THF)_3]$) строения с эссенциальными металлами [1-4]. Анализ структурных данных и результатов исследований биологической активности позволил выявить определенные закономерности. Показано, что природа комплексообразователя определяет биологическую активность полученных соединений: в ряду моноядерных комплексов наибольшей биологической активностью обладают соединения меди и цинка. Наблюдается зависимость от природы N-донорного лиганда: моноядерные комплексы Cu^{2+} , Zn^{2+} и Co^{2+} с 1,10-фенантролином проявляют биологическую активность *in vitro* против *M. smegmatis* и патогенного *M. tuberculosis* H37Rv, превосходящую в несколько раз активность изониазида и рифампицина (препараты первого ряда лечения туберкулеза). Моноядерный комплекс $[Cu(fur)_2(phen)]$ показал высокую активность в отношении SCOV3, одновременно сочетающуюся с низкой цитотоксичностью ($IC_{50} = 3.3$ мкмоль; $IC_{50}(CP) = 6.6$ мкмоль).

[1] И.А. Луценко, Д.Е. Баравиков, М.А. Кискин и др., *Коорд. химия*, **2020**, 6, 366-375.

[2] И.А. Луценко, Д.С. Ямбулатов, М.А. Кискин и др., *Коорд. химия*, **2020**, 12, 715-722.

[3] I.A. Lutsenko, D.S. Yambulatov, M.A. Kiskin, et al., *Chem.Select*, **2020**, 5, 11837-11842.

[4] M.A. Uvarova, I.A. Lutsenko, M.A. Kiskin, et al., *Polyhedron*, **2021**, 203, 115241-115248.

Благодарности - работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (20-13-00061).



МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ КОЛЬЦЕОБРАЗНЫХ БЛОКОВ $\{Zn_{12}(RCOO)_{12}(GLYCOLATE)_6\}$: СТРОЕНИЕ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА

А.А. Лысова, Д. Самсоненко, К. Коваленко, Д. Дыбцев, В. Федин

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

Металл-органические координационные полимеры (МОКП) представляют собой одно- (1D), двух- (2D) или трехмерные структуры, образующиеся из ионов или кластеров металлов и мостиковых органических лигандов. В последнее время в области синтеза МОКП и исследования их свойств сосредоточены усилия многих ученых, поскольку эти соединения интересны как потенциальные адсорбенты, сенсоры, катализаторы и пр. В данной работе синтезированы две серии новых 3D МОКП, базирующихся на одинаковых кольцеобразных блоках $\{Zn_{12}(RCOO)_{12}(glycolate)_6\}$ ($RCOO^{2-}$ - дикарбоксилат, $glycolate^{2-}$ - депротонированный диол: этиленгликоль, 1,2-пропандиол, 1,2-бутандиол, 1,2-пентандиол или глицерин). В зависимости от геометрии дикарбоксилатного лиганда получаются либо микропористые ($RCOO^{2-} = 2,5$ -тиофендикарбоксилат, серия НИС-10), либо мезопористые ($RCOO^{2-} =$ изофталат, серия НИС-20) МОКП, проявляющие различные свойства. Так, например, МОКП серии НИС-10 оказались эффективны в разделении CO_2 и N_2 , CO_2 и CH_4 , C_2H_2 и CH_4 , C_2H_4 и CH_4 , и особенно C_6H_6 и C_6H_{12} и катионов щелочных металлов (Li, Na, K, Cs) [1]. Соединение **НИС-10-Et** продемонстрировало прекрасную селективность сорбции бензола по отношению к циклогексану при комнатной температуре (20:1 в паровой фазе, 92:1 в жидкой), а соединение **НИС-10-Pe**, напротив, имело повышенное сродство к циклогексану по сравнению с бензолом (с селективностью $C_6H_{12}:C_6H_6 = 5:1$), что является вообще первым примером, описанным в литературе [1]. Соединение **НИС-10-Gl**, напоминающее по своей структуре α -циклодекстрин, проявило люминесцентный отклик на катионы Cs(I) в растворе [1]. МОКП серии НИС-20 продемонстрировали рекордные значения адсорбционной селективности C_2H_6/C_2H_4 (18.8 при 273 К и 15.4 при 298 К по IAST, Ideal Adsorbed Solution Theory), C_2H_6/C_2H_2 (10.3 при 273 К и 10.9 при 298 К по IAST) и C_3H_8/C_3H_6 (10.6 при 273 К и 7.9 при 298 К по Генри) и высокие значения адсорбционной емкости по парам бензола (до 54 w.% = 6.9 ммоль/г), циклогексана (до 45 w.% = 5.4 ммоль/г) и ксилолов (до 47 w.% = 4.4 ммоль/г для о-, 48 w.% = 4.5 ммоль/г для м- и 50 w.% = 4.6 ммоль/г для п-ксилола). Показано, что МОКП серии НИС-20 могут быть многократно использованы для сорбции летучих органических соединений из газовой фазы, так как возможна их легкая регенерация без потери сорбционной емкости, что важно для их успешного применения в реальном адсорбционном процессе.

[1] A. Lysova, D. Samsonenko, P. Dorovatovskii, V. Lazarenko, V. Khrustalev, K. Kovalenko, D. Dybtsev, V. Fedin, *J. Am. Chem. Soc.*, **2019**, *141*, 17260-17269.

[2] A. Lysova, D. Samsonenko, K. Kovalenko, A. Nizovtsev, D. Dybtsev, V. Fedin, *Angew. Chem. Intern. Ed.*, **2020**, *59*, 20561-20567.

Благодарности – исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Новосибирской области в рамках научного проекта № 20-43-540010.

e-mail: lysova@niic.nsc.ru, denis@niisc.nsc.ru, k.a.kovalenko@niic.nsc.ru, dan@niic.nsc.ru, cluster@niic.nsc.ru



КОМПЛЕКСЫ LN(II) И Ca В КАТАЛИЗЕ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ РЕАКЦИЙ ГИДРОФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ АЛКЕНОВ И АЛКИНОВ

Д.М. Любов,^a А.А. Трифонов^{a,b}

^a *Институт металлорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Нижний Новгород, РФ*

^b *Институт элементорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, РФ*

Металлоорганические производные Ln(II) и Ca представляют огромный интерес благодаря их уникальной реакционной способности и мощному каталитическому потенциалу в широком ряду превращений ненасыщенных субстратов. [1,2] Возможность легкого протекания метатезиса σ -связей в комплексах Ln(II) и Ca и последующего внедрения кратных связей C–C по связи металл-гетероэлемент открывает новые горизонты в каталитической функционализации кратных связей C–C и является основой каталитических методов синтеза широкого круга и гетероатом-содержащих органических соединений. В связи с этим комплексы недорогих, нетоксичных редко- и щелочноземельных металлов являются перспективной альтернативой катализаторам на основе поздних d-переходных металлов платиновой группы.

Синтезированы принципиально новый класс алкильных производных Ln(II) и Ca – бис(дифенилметанидные) комплексы $[2,2'-(4-\text{MeC}_6\text{H}_4-\text{NMe}_2)_2\text{CH}]_2\text{M}$ (M = Yb(II), Sm(II), Ca) [3], а также новые бис(амидные) комплексы $[\text{L}]\text{M}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ (M = Yb(II), Ca; L = трис(пирозолилметил)амин), которые являются эффективными катализаторами атом-экономных методов образования связей углерод-гетероэлемент, основанных на межмолекулярных реакциях гидрофункционализации олефинов и ацетиленов. Комплексы $[2,2'-(4-\text{MeC}_6\text{H}_4-\text{NMe}_2)_2\text{CH}]_2\text{M}$ и $[\text{L}]\text{M}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ продемонстрировали высокую эффективность в качестве катализаторов межмолекулярных реакций гидрофосфинирования, гидросилилирования, гидроаминирования и гидротииолирования и алкенов и ацетиленов, позволяя получать продукты присоединения связей E–H (E = P, Si, N, S) по кратным связям углерод-углерод с высокой хемо- и региоселективностью.

С использованием в качестве катализаторов бис(дифенилметанидных) комплексов $[2,2'-(4-\text{MeC}_6\text{H}_4-\text{NMe}_2)_2\text{CH}]_2\text{M}$ впервые реализовано селективное межмолекулярное образование связей C–C – гидробензилирование стирола метилпиридинами. Высокая активность и селективность амидных комплексов $[\text{L}]\text{M}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ в межмолекулярных реакциях гидрофосфинирования ацетиленов позволили осуществить каталитический синтез фосфорорганических полимеров путем двукратного присоединения первичного фосфина PhPH_2 к бис(этинил) замещенным ароматическим субстратам.

[1] D. M. Lyubov and A. A. Trifonov, *Inorg. Chem. Front.*, **2021**, doi: 10.1039/D1QI00206F.

[2] D. O. Khristolyubov, D. M. Lyubov and A. A. Trifonov, *Russ. Chem. Rev.*, **2021**, 90, 529

[3] D. M. Lyubov and A. A. Trifonov et al, *Inorg. Chem. Front.*, **2020**, 7, 2459.

Благодарности – работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 17-73-20262-П)

e-mail: luboffdm@rambler.ru, trif@iomc.ras.ru



СОЕДИНЕНИЯ КЛАСТЕРНЫХ АНИОНОВ БОРА – ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПРЕКУРСОРЫ И МАТЕРИАЛЫ

Е.А. Малинина, Н.Т. Кузнецов

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, РФ

Области практического применения кластерных соединений бора, определенные в 60-х годах XX века, были связаны с высокой энергоемкостью гидридных соединений бора. Соединения на их основе использовали в качестве компонентов высококалорийных ракетных топлив, в качестве инициаторов горения. Высокая нейтронопоглощающая способность определила такие направления применения как: создание прочных термостойких полимерных нейтронозащитных покрытий и контрастных агентов для МРТ диагностики.

В настоящее время в связи с бурным развитием координационной химии переходных металлов с кластерными анионами бора позволило синтезировать ряды новых комплексных соединений – прекурсоров и материалов с заданными свойствами. Так, в частности в реакциях комплексообразования меди, сопровождающихся окислительно-восстановительными процессами, синтезированы моно-, би-, три-, тетра- и гексаядерные комплексы Cu(II) различного состава и строения, составившие самостоятельный ряд новых модельных систем для изучения обменных процессов. Среди синтезированных соединений можно выделить серию тетраядерных комплексов меди(II), содержащих комплексный катион $[\text{Cu}_4(\text{bipy})_4(\mu\text{-OH})_4]^{4+}$ и различные противоанионы: анион $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$, полимер $\{[\text{Ag}_4[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]_4]_n\}^{n-}$ и олигомер $[\text{Cu}_2^I[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]_3]^{4-}$. В комплексах зависимость магнитного момента от температуры имеет ферромагнитный, антиферромагнитный характер или практически не зависит от температуры.

Координационные соединения $[\text{Co}(\text{solv})_6][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ ($\text{solv} = \text{DMF}, \text{H}_2\text{O}, \text{N}_2\text{H}_4$) показали свою эффективность в низкотемпературном синтезе бинарных боридов, в которых оксид-боридная фаза характеризуется существенным ферромагнитным вкладом в общую намагниченность образца, нитрид-боридная – диамагнитным.

Направление исследований, связанное с изучением распределения кластерных анионов бора в силикатной матрице, позволило показать принципиальную возможность модификации неорганических олигомеров объемными макроциклическими модификаторами. Композиции на основе ониевых *клозо*-бороводородов и натриевого жидкого стекла при оптимальном соотношении исходных реагентов обладают деформационной и термоокислительной устойчивостью до 600°C и могут быть использованы для разработки высокотеплостойких нейтронопоглощающих материалов. Выявлены специфические термомеханические свойства композиций, связанные со структурными особенностями анионов. Показана возможность формирования наноразмерных частиц додекагидро-*клозо*-додекабората натрия на поверхности силикатной матрицы.

Благодарности – работа выполнена в рамках государственного задания Института общей и неорганической химии им. Курнакова РАН в области фундаментальных исследований.

e-mail: malinina@igic.ras.ru



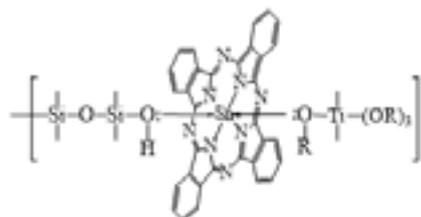
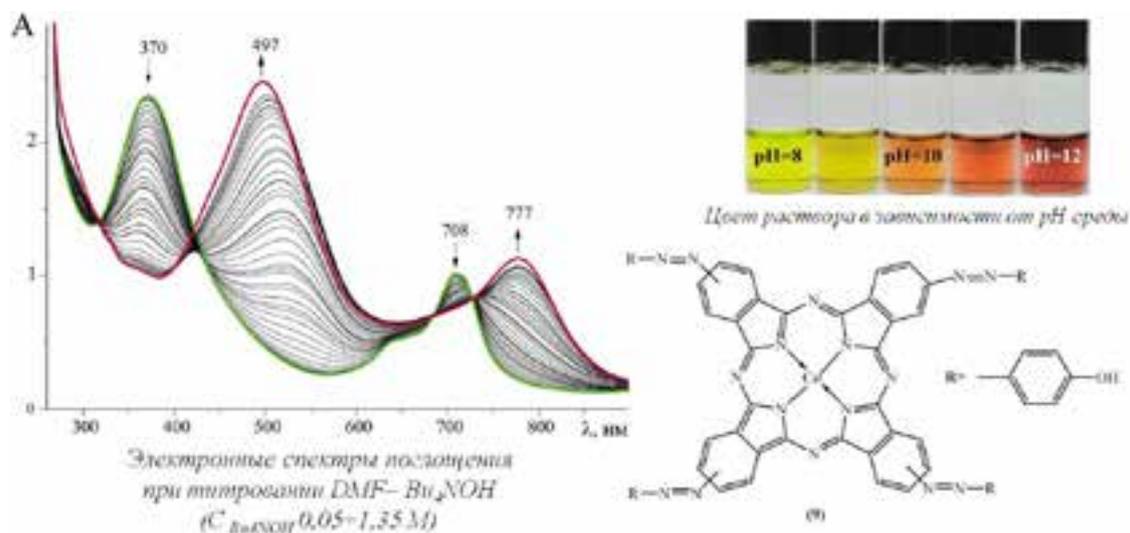
ФТАЛОЦИАНИНЫ: pH-СЕНСОРЫ И КАТАЛИЗАТОРЫ СТРУКТУРИРОВАНИЯ СИЛОКСАНДИОЛОВ

А.С. Малясова^a, Е.А. Кострова^b, О.И. Койфман^{a,b}

^aИвановский государственный химико-технологический университет, Иваново, РФ

^bИнститут химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, РФ

В качестве pH-сенсоров исследованы фталонитрилы и соответствующие фталоцианинаты кобальта, содержащие гидроксильные группы, за счет которых данные соединения в сильно щелочных средах могут вступать в кислотно-основные взаимодействия (КОВ). Переход изменения окраски растворов наблюдался в диапазоне от pH 8 до 13.



Включение фталоцианинов в структуру полимера в процессе полимеризации позволяет получать эффективные катализаторы, отличающиеся высокой стабильностью. Проведенные исследования показывают, что введение металлофталоцианинов в олигомеры приводит к возрастанию эффективных констант скорости структурирования и снижению величин энергий активации. По каталитической активности при структурировании олигомеров металлофталоцианины располагаются в следующий ряд: Sn(II)Pc > Co(II)Pc > Fe(II)Pc > Cu(II)Pc.

Благодарности – работа выполнена в рамках Государственного задания Министерства образования и науки Российской Федерации, тема № FZZW-2020-0008.

e-mail: bubnalla@yandex.ru, oik@isuct.ru

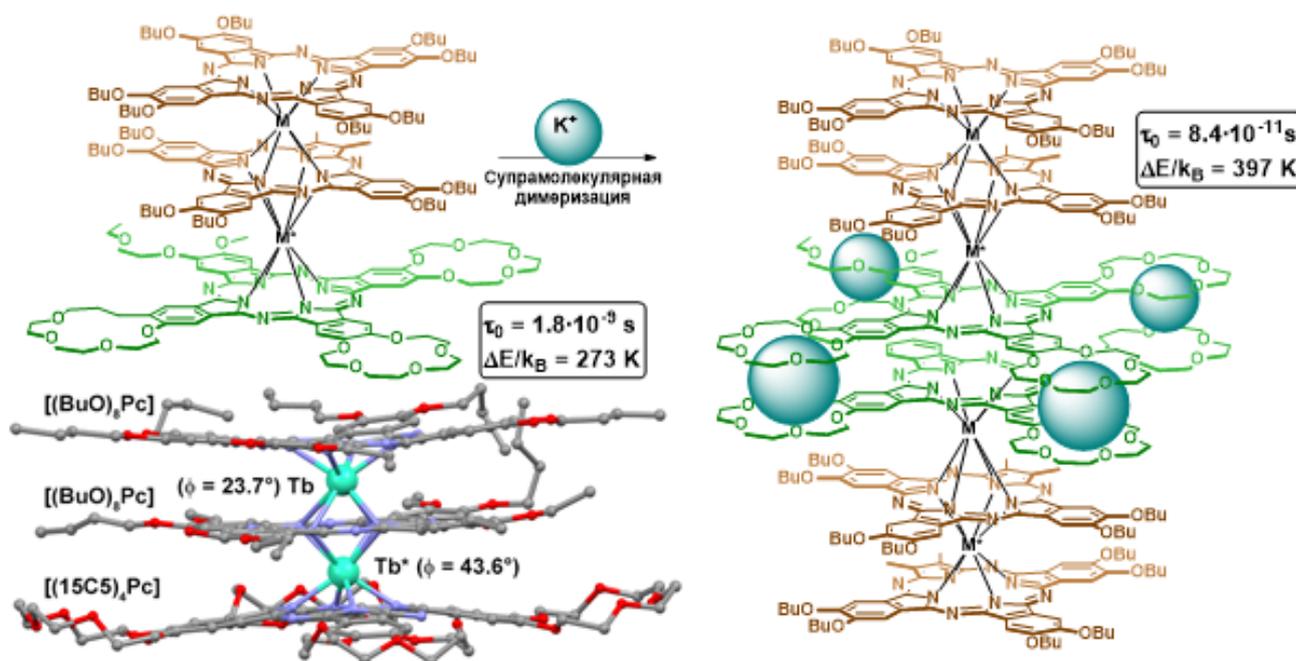
МОНОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ МАГНЕТИКИ НА ОСНОВЕ ГЕТЕРОЛЕПТИЧЕСКИХ КРАУН-ЗАМЕЩЕННЫХ ТРИСФТАЛОЦИАНИНАТОВ ТЕРБИЯ(III)

**А.Г. Мартынов^a, М.А. Половкова^a, А.А. Синельщикова^a, К.П. Бирин^a, Г.А. Киракосян^{a,b},
Н.Н. Ефимов^b, Ю.Г. Горбунова^{a,b}, А.Ю. Цивадзе^{a,b}**

^aИнститут физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, РФ

^bИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, РФ

Разработка методов создания полиядерных комплексов лантанидов как эффективных мономолекулярных магнетиков является одним из приоритетных направлений современной координационной химии. Одним из таких подходов является супрамолекулярная катион-индуцированная сборка сэндвичевых краун-замещенных фталоцианинатов тербия(III) [1]. В данной работе было исследовано влияние такой сборки на SMM-свойства гетеролептического трисфталоцианината, содержащего терминальный краун-замещенный лиганд – $[(15C5)_4Pc]Tb[(BuO)_8Pc]Tb[(BuO)_8Pc]$. По аналогии с исследованным ранее комплексом $[(15C5)_4Pc]Tb(Pc)Tb(Pc)$ [2], данный комплекс образует в присутствии катионов калия супрамолекулярные шестипалубные димеры с коллинеарным расположением четырех парамагнитных металлоцентров. Данные *ac*-магнетометрии, впервые выполненной для подобных тетраядерных комплексов, свидетельствуют о значительном возрастании барьера релаксации намагниченности по механизму Орбаха DE/k_B при переходе от мономерного трисфталоцианината к димерному комплексу, полученному взаимодействием мономера с тетрафенилборатом калия.



[1] Y. Horii, S. Kishiue, M. Damjanović, K. Katoh, B. K. Breedlove, M. Enders and M. Yamashita, *Chem. - A Eur. J.*, 2018, **24**, 4320–4327.

[2] A. G. Martynov, M. A. Polovkova, G. S. Berezhnoy, A. A. Sinelshchikova, F. M. Dolgushin, K. P. Birin, G. A. Kirakosyan, Y. G. Gorbunova and A. Y. Tsivadze, *Inorg. Chem.*, 2020, **59**, 9424–9433.

Благодарности – работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (№18-73-10174-П).

e-mail: Martynov.Alexandre@gmail.com



ГИДРОПЕРОКСОКОМПЛЕКС ТРИФЕНИЛСВИНЦА(IV): СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА

**А.Г. Медведев^a, А.А. Михайлов^a, Д.А. Гришанов^a, А.В. Чураков^a, Т.А. Трипольская^a,
П.В. Приходченко^a, О. Лев^b**

^aИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, РФ

^bЕврейский Университет в Иерусалиме, Иерусалим, ИЗРАИЛЬ

Координационные пероксосоединения представляют большой научный и практический интерес, который обусловлен их высокой реакционной способностью и широким спектром биологической активности. Несмотря на актуальность этой области координационной химии, химия гидропероксо комплексов остается недостаточно исследованной. В частности, относительно мало изучены координационные соединения р-элементов с пероксидсодержащими лигандами. В связи с этим получение и характеристика новых координационных соединений р-элементов с пероксидсодержащими лигандами является актуальной задачей. На сегодняшний день среди более 130 пероксокомплексов р-элементов известны только четыре структурно охарактеризованных гидропероксокомплекса (В, Sn, Si и Ge) с локализованными протонами гидропероксогруппы. Гидропероксокомплексы Sn, Si и Ge получены и впервые структурно охарактеризованы в лаборатории пероксидных соединений и материалов на их основе ИОНХ РАН [1, 2].

Исследовано равновесие в растворах, содержащих концентрированный пероксид водорода и гидроксид трифенилсвинца(IV). Показано, что добавление избытка пероксида водорода приводит к замещению гидроксолигандов гидропероксолигандами. Впервые получен и структурно охарактеризован пероксокомплекс свинца - гидропероксид свинца Ph_3PbOOH . Данное соединение является первым примером кристаллического 1D координационного полимера гидропероксокомплексов. Кристаллическая структура Ph_3PbOOH представлена бесконечными цепями, параллельными оси *a*. Облучение кристаллического гидропероксокомплекса ультрафиолетом (264 нм) приводит к образованию супероксидного комплекса свинца(IV).

Исследована каталитическая активность кристаллического гидропероксида свинца.

[1] A.G. Medvedev, D.A. Grishanov., A.V. Churakov, A.A. Mikhaylov, O. Lev and P.V. Prikhodchenko, *CrystEngComm*, **2020**, 22, 1922-1928.

[2] A.V. Churakov, S. Sladkevich, O. Lev, T.A. Tripol'skaya and P.V. Prikhodchenko, *Inorg. Chem.*, **2010**, 49, 4762–4764.

Благодарности – исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 19-73-10208)

e-mail: medvedev.chem@gmail.com



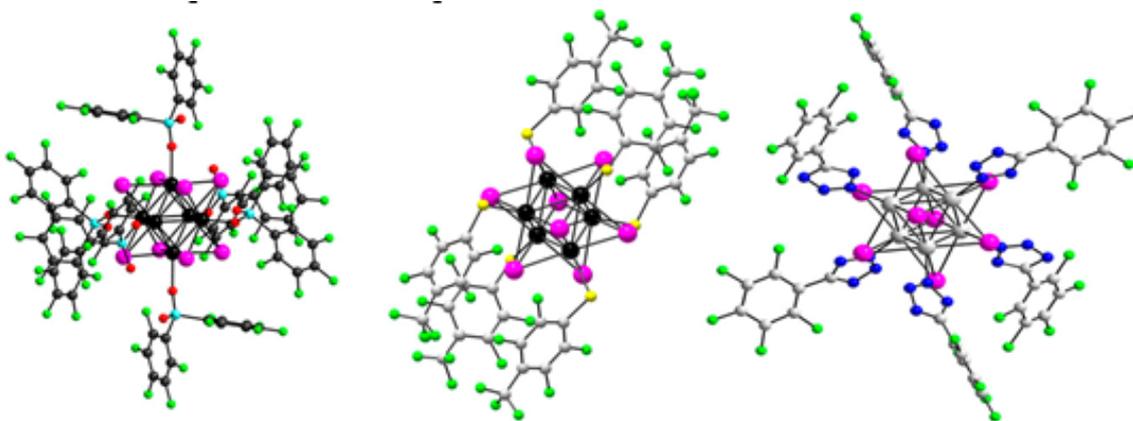
НОВЫЕ МЕТОДЫ СИНТЕЗА ОКТАЭДРИЧЕСКИХ КЛАСТЕРОВ МОЛИБДЕНА, ВОЛЬФРАМА И РЕНИЯ И ИХ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА

A.D. Mironova, M. Sokolov, K. Brylev

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева, Новосибирск, РФ

Металлы 6 и 7 групп склонны к образованию октаэдрических кластеров с галогенидными и халькогенидными мостиковыми лигандами с общей формулой $[\{M_6(m_3-X)_8\}L_6]^n$. Наличие фосфоресценции в красной области тесно связано с генерацией синглетного кислорода, где кластер выступает в качестве фотосенсибилизатора. Данное свойство может найти применение в прикладных областях науки, таких как разработка кислородных датчиков, фотодинамическая терапия. Ядро $\{M_6X_8\}^{n+}$ проявляет свойства кислоты Льюиса, что открывает перспективы модификации координированных лигандов, а также указывает на перспективу каталитической активности кластеров. В настоящий момент актуальной задачей в области химии кластеров является поиск синтетических решений для контролируемой модификации лигандного окружения и настройки желаемых физико-химических свойств, в связи с чем повышается интерес к новым синтетическим подходам, дополняющим традиционные реакции лигандного обмена и открывающим новые возможности для формирования желаемой координационной сферы вокруг кластерного ядра.

В работе представлены новые методы синтеза кластеров молибдена, вольфрама и рения, включая модификацию координированных к ядру $\{M_6X_8\}^{n+}$ азидных лигандов с помощью 1,3-диполярного циклоприсоединения алкинов и ароматических нитрилов с образованием триазолат- и тетразолат-координированных комплексов. Получен ряд кластеров молибдена и вольфрама с полифторированными ароматическими лигандами $[M_6I_8(L)_6]^{2-}$, синтезированы изонитрильные кластеры рения $[Re_6Q_8(R_1-NC)_6]^{2+}$, карбоксилатные комплексы молибдена $[\{Mo_6I_8\}(O_2C-R_2)_6]^{2-}$ с моногалогензамещёнными (F, I) бензойными кислотами. Получены данные по фото- и рентгеновской люминесценции синтезированных кластеров.



Благодарности – данная работа поддержана Российским Научным Фондом (проект №19-73-201196)

e-mail: amironova@niic.nsc.ru, caesar@niic.nsc.ru, brylev@niic.nsc.ru



ВЛИЯНИЕ ПРОТИВОИОНА НА СТРУКТУРНЫЕ И ФОТОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФТОРОАМИННЫХ НИТРОЗОКОМПЛЕКСОВ РУТЕНИЯ

А.А. Михайлов, Г. Костин

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

Нитрозокомплексы рутения (Ru-NO) проявляют множество интересных свойств, одним из которых является обратимый фотохромизм, связанный с разным типом координации нитрозолиганда к атому рутения. В основном состоянии (GS) NO лиганд координирован к рутению через атом азота, облучение синим светом приводит к изомеризации нитрозолиганда и образованию изомера MS1 с координацией через атом кислорода (Ru-ON), а последующее облучение светом в инфракрасном диапазоне приводит к образованию изомера MS2 с боковой координацией NO (Ru- η^2 -(NO)). Данное свойство может быть использовано для создания молекулярных переключателей и устройств хранения данных. Помимо твердотельной фотохимии, фотолиз нитрозокомплексов в растворах приводит к отщеплению свободного оксида азота(II), что может быть использовано в фотодинамической терапии.

В данной работе были синтезированы комплексы катиона $trans$ -[RuNO(NH₃)₄F]²⁺ с анионами NO₃⁻, Cl⁻, ClO₄⁻, SiF₆²⁻, [PdCl₄]²⁻, [PtCl₄]²⁻ и [PtCl₆]²⁻. Комплексы были охарактеризованы полным набором физико-химических методов, включая рентгеноструктурный анализ. Показано, что образование межмолекулярных контактов N-H...F/Cl способствует образованию нецентросимметричной структуры, отвечающей за возможность проявления нелинейно-оптических свойств. Полученные комплексы проявляют фотохромные свойства, которые определяются типом координации NO лиганда. Изомеры MS1 были получены для всех комплексов путем облучения светом 300-420 нм и охарактеризованы методами ИК- и UV-vis-спектроскопии. Изомер MS1 был охарактеризован структурно на примере комплекса $trans$ -[RuNO(NH₃)₄F]SiF₆. Изомеры MS2 были получены путем последующего облучения MS1 светом 980 нм для комплексов с неметаллическими анионами. Исследование термической стабильности метастабильных состояний показало, что MS1 в комплексе $trans$ -[RuNO(NH₃)₄F](ClO₄)Cl проявляет наивысшую стабильность для известных нитрозокомплексов.

Благодарности – исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-03-00594.

e-mail: amikhailov@niic.nsc.ru



COMPLEXES OF MAIN GROUP METALS WITH HIGHLY STERICALLY HINDERED ACENAPHTHENE-1,2-DIIMINE LIGAND: STRUCTURAL PROPERTIES AND SMALL MOLECULES BINDING

**M.V. Moskalev, A.A. Bazanov, D.A. Razborov, N.L. Bazyakina, V.G. Sokolov,
T.S. Koptseva, A.A. Skatova, I.L. Fedushkin**

*G. A. Razuvaev Institute of Organometallic Chemistry of Russian Academy of Sciences,
603137, Tropinina str, 49, Nizhny Novgorod, RUSSIA*

Bis(arylimino)acenaphthenes (Ar-bians) have found a widespread application in coordination chemistry as chelating *N,N*-ligands owing to a conformational rigidity, π -acceptor properties as well as possibility to tune of steric hindrances by varying the aryl substituents at *N*-atoms of diimine moiety in a wide range. To the date, more than 400 complexes of d-elements based on Ar-bians have been synthesized. Some of them are efficient catalysts for alkynes hydrogenation, reactions of C–C bonds formation, and oligo- and polymerization of α -olefins. Ar-bian complexes of main group metals have also attracted attention in the last several decades, particularly due to the ability of these systems catalyze some organic synthesis reactions. [1-3].

Herein we report the synthesis, molecular structure and reactivity towards organic and small molecules of main group metal complexes with radical-anionic and dianionic forms of a highly sterically hindered 1,2-bis[(2,6-dibenzhydryl-4-methylphenyl)imino]acenaphthene (Ar^{BIG}-bian). In some cases, an extreme steric bulk of Ar^{BIG}-bian causes significant differences in the structural and chemical properties of synthesized main group metal derivatives in compare to related dpp-bian complexes (dpp-bian = 1,2-bis[(2,6-diisopropylphenyl)imino]acenaphthene). For instance, in alkaline metal compounds (Ar^{BIG}-bian)M(THF) (M = Li, **1**; Na, **2**; K, **3**; THF = tetrahydrofuran) bulky Ph₂(H)C groups prevent dimerization of **1-3** and limit a number of the coordinated THF molecules to one. In **2** and **3** the low-coordinate alkali metal ions stabilized by interaction of the phenyl groups with the central atoms [4]. A reaction of dihydride (Ar^{BIG}-bian)Al(H)₂Li(THF)₄ (**4**) with carbon dioxide resulted in the bisformate (Ar^{BIG}-bian)Al{ μ -OC(H)O}₂Li(THF)₂ (**5**) in a high yield, whereas the reaction of dpp-bian derivative (dpp-bian)Al(H)₂Li(THF)₃ (**6**) with CO₂ are afford O²⁻bridged dinuclear compound {(dpp-bian)AlOC(H)OLi(THF)₃}₂ μ -O (**7**) in a moderate yield [5].

[1] I. L. Fedushkin, A. S. Nikipelov, A. G. Morozov, A. A. Skatova, A. V. Cherkasov, G. A. Abakumov, *Chem. Eur. J.*, **2012**, *18*, 255-266.

[2] I. L. Fedushkin, M. V. Moskalev, E. V. Baranov, G. A. Abakumov, *J. Organomet. Chem.*, **2013**, *747*, 235-240.

[3] G.A. Abakumov et al., *Russ. Chem. Rev.*, **2018**, *87*, 393-507.

[4] M. V. Moskalev, D. A. Razborov, A. A. Skatova, A. A. Bazanov, I. L. Fedushkin, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2021**, *2021*, 458-463.

[5] M. V. Moskalev, V. G. Sokolov, T. S. Koptseva, A. A. Skatova, A. A. Bazanov, E. V. Baranov, I. L. Fedushkin, *J. Organomet. Chem.*, **2021**, in press.

Acknowledgements – this work was financially supported by the Russian Science Foundation (grant no. 20-13-00052).

e-mail: moskalevmv@iomc.ras.ru



СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КЛАСТЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ



В.К. Муравьева^a, И.П. Логинов^b, Н.Г. Наумов^a

^aИнститут неорганической химии имени А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, РФ

^bНовосибирский государственный университет, Новосибирск, РФ

Многие октаэдрические кластерные комплексы переходных металлов участвуют в электронных переходах и проявляют окислительно-восстановительную активность в растворе. Изменение заряда кластера приводит к значительным изменениям его спектров поглощения в видимой и ближней ИК областях, что недавно привлекло внимание исследователей в области электрохромных материалов [1]. Гетерометаллические цианокластерные анионы $[\text{Re}_{6-x}\text{Mo}_x\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{n-}$ могут претерпевать несколько одноэлектронных переходов, сопровождаемых изменениями цвета, что делает их перспективными для данной области материаловедения [2].

В данной работе мы сообщаем о практических аспектах получения, строения и спектроэлектрохимическом изучении октаэдрических гетерометаллических кластерных комплексов $[\text{Re}_{6-x}\text{Mo}_x\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{n-}$ с использованием вольтамперометрических методов (Рис. 1).

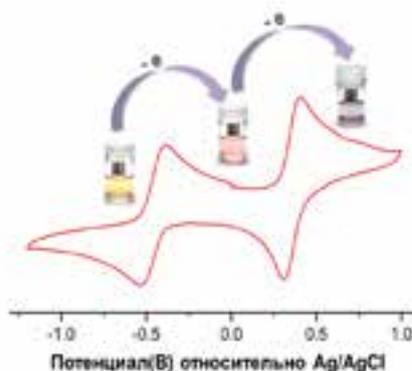


Рис. 1. Цикловольтамперограмма для $[\text{Re}_5\text{MoSe}_8(\text{CN})_6]^{n-}$ с фотографиями растворов солей кластера в соответствующем электронном состоянии, слева направо $n = 5-, 4-, 3-$.

Изучено влияние состава кластерного ядра на строение и окислительно-восстановительное поведение кластерных комплексов.

[1] A. Renaud, M. Wilmet, T. G. Truong, M. Seze, P. Lemoine, N. Dumait, W. Chen, N. Saito, T. Ohsawa, T. Uchikoshi, N. Ohashi, S. Cordier, F. Grasset, *J. Mater. Chem. C*, **2017**, 5, 8160-8168.

[2] V. K. Muravieva, I. P. Loginov, T. S. Sukhikh, M. R. Ryzhikov, V. V. Yanshole, V. A. Nadolnny, V. Dorcet, S. Cordier, and N. G. Naumov, *Inorg. Chem.*, **2021**, doi.org/10.1021/acs.inorgchem.1c00763.

Благодарности – работа поддержана грантом Российского научного фонда №20-73-00339.

e-mail: muravyeva@niic.nsc.ru

ЦИКЛИЧЕСКИЕ АРСИНОВЫЕ ЛИГАНДЫ КАК ПЛАТФОРМА ДЛЯ ДИЗАЙНА ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

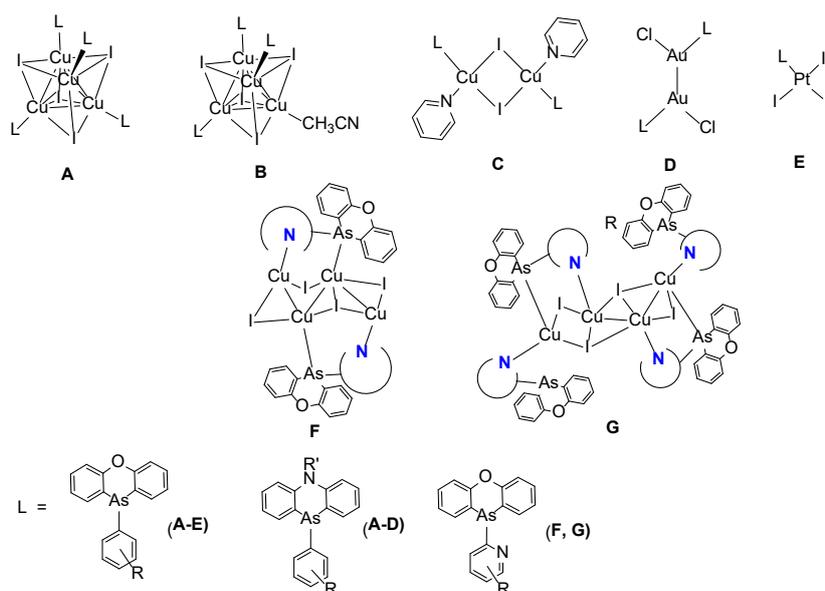
Э.И. Мусина^a, М.Ф. Галимова^a, И.Д. Стрельник^a, А.Б. Добрынин^a, Е.М. Зуева^b,
Р.Р. Мусин^b, А.А. Карасик^a

^aИнститут органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанский научный центр РАН, Казань, РФ

^bКазанский национальный исследовательский университет, Казань, РФ

Химия люминесцентных комплексов переходных металлов привлекает все возрастающее внимание вследствие широких возможностей применения данных соединений в различных областях – аналитической химии, оптоэлектронике (создание светодиодов, дисплеев), биологии (люминесцентные метки для визуализации биологических объектов), медицине (биоимаджинг), технологии (сенсорные покрытия, светящиеся краски, светотрансформирующие материалы). Одним из направлений в дизайне люминесцентных комплексов является поиск новых лигандов, которые несут как структурообразующую функцию, так и функцию участников в формировании граничных орбиталей, ответственных за люминесценцию.

В рамках данного исследования в качестве таких лигандов были использованы феноксарсины и 5,10-дигидрофенарсазины. В качестве метал-ионов выступали ионы Cu(I), Au(I) и Pt(II). Типы синтезированных комплексов, обладающих заметной эмиссией, представлены на рис. 1.



Интересно отметить значительное изменение в структуре комплексов, и, соответственно, в их люминесценции, в результате появления дополнительного координирующего центра в молекуле феноксарсинов после введения пиридинных заместителей к атому мышьяка (структуры F и G).

[1] V. W.-W. Yam, K. M.-Ch. Wong, *Chem. Commun.*, **2011**, 47, 11579-11592.

e-mail: elli@iopc.ru, milya.galimova@iopc.ru



COMPOSITE SILICA NANOPARTICLES FOR CELL IMAGING AND SENSORICS

A.R. Mustafina,^a **A.R. Khazieva**,^a **J.G. Elistratova**,^a **K.V. Kholin**,^a **I.R. Nizameev**,^a
K.A. Brylev,^b **M.N. Sokolov**^b

^a *Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry,
FRC Kazan Scientific Center of RAS, 8 Arbuzov str., 420088 Kazan, Russian Federation*
^b *Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry SB RAS, 3 Acad. Lavrentiev Ave.,
630090 Novosibirsk, Russian Federation*

The surface deposition of luminescent anionic cluster complexes exemplified by $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{OH})_6]^+$ and $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{L}')_6]^{2-}$ ($\text{L}' = \text{I}^-$, CH_3COO^-) advantages to the design and synthesis of composite luminescent silica nanoparticles (SNs) for intracellular imaging and sensing, as well as for photodynamic therapy (PDT) versus the encapsulation of the cluster units into SNs. In particular, the deposition of the Re_6 clusters resulted from their assembly at the silica surface functionalized by amino-groups provides the synthetic route for the composite SNs with bright cluster-centered luminescence invariable in pH range from 4.0 to 12.0. The pH-dependent supramolecular assembly of the cluster units with polyethyleneimine (PEI) at the silica surface is an alternative route for the synthesis of the composite SNs with high cluster-centered luminescence sensitive to pH-changes within 4.0–6.0. The sensitivity derives from the pH-driven conformational changes of PEI chains resulting in the release of the clusters from the PEI-based confinement under the acidification within pH 6.0–4.0. The potential of the composite SNs in cellular contrasting has been also revealed by the cell viability and flow cytometry measurements. It has been found that the PEI-supported embedding of the cluster units facilitates cell internalization of the composite SNs as well as results in specific intracellular distribution manifested by efficient staining of the cell nuclei in the confocal images. The potential of the hexanuclear cluster deposition onto the surface of amino-decorated SNs in the PDT treating of the cancer cells will be also discussed in the report.

The combination of Cu^{II} ions with the green emitting carbon dots at a surface of the amino-decorated SNs will be also represented as a facile route to make the cellular contrast agents able to ROS generation in a so-called “dark conditions”.

Acknowledgements – authors gratefully acknowledge to Assigned Spectral-Analytical Center of FRC Kazan Scientific Center of RAS for providing necessary facilities to carry out physical-chemical measurements. The authors thanks to Interdisciplinary Center for Analytical Microscopy at KFU for assistance with the confocal microscopy experiments.

ВЫСОКОПРОИЗВОДИТЕЛЬНЫЙ СКРИНИНГ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИХ КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ В АВТОКЛАВАХ, ИЗГОТОВЛЕННЫХ МЕТОДОМ 3D-ПЕЧАТИ

Ю.В. Нелюбина, Г.Л. Денисов, П.В. Примаков

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, РФ

Металл-органические координационные полимеры (МОКП) активно применяются в хранении и разделении газов, в качестве катализаторов химических процессов и даже для установления структуры биомолекул [1]. Большой выбор возможных солей металлов и органических линкеров позволяет «подстраивать» кристаллическую структуру и связанные с ней свойства МОКП. Он же и усложняет оптимизацию условий синтеза (соотношения реагентов, природы растворителя, температуры, давления, pH и т.п.), которые определяют природу кристаллического продукта и которые необходимо подбирать для каждого конкретного случая.

Для упрощения процедуры сканирования такого «многомерного химического пространства» мы предложили сочетать идею 3D печати автоклавов для сольвотермального синтеза [2], позволяющего получать МОКП в виде монокристаллов для установления их структуры при помощи рентгеноструктурного анализа, с системами автоматического дозирования растворов реагентов [3] (Рис. 1). Тестирование предложенного подхода к высокопроизводительному скринингу МОКП в условиях их параллельного сольвотермального синтеза в зависимости от природы органических линкеров, солей переходных металлов, растворителей и условий синтеза позволило получить серию как хорошо известных, так и новых МОКП, в том числе одновременно содержащих лиганды и ионы металлов разных типов. Соответствующий подход и автоматизированная установка могут быть легко адаптированы другими научными группами в России, не имеющими доступа к дорогостоящему оборудованию, для направленного дизайна разнообразных кристаллических материалов.

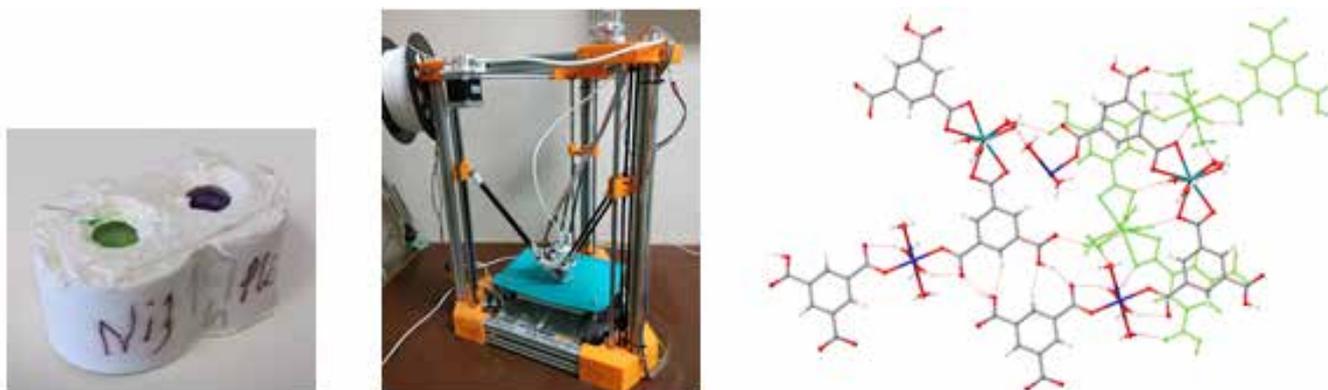


Рис. 1. Автоклав из полипропилена, автоматизированная установка в режиме 3D-печати с одновременным дозированием реагентов и фрагмент нового МОКП (слева направо).

[1] H. Furukawa, K.E. Cordova, M. O’Keeffe and O.M. Yaghi, *Science*, **2013**, 341, 974.

[2] P.J. Kitson, R.J. Marshall, D. Long, R.S. Forgan and L. Cronin, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, 53, 12723.

[3] A.J. Florence, A. Johnston, F. Fernandes, N. Shankland and K. Shankland, *J. Appl. Cryst.*, **2006**, 39, 922.

Благодарности – работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант №19-29-08032).

e-mail: unelya@ineos.ac.ru



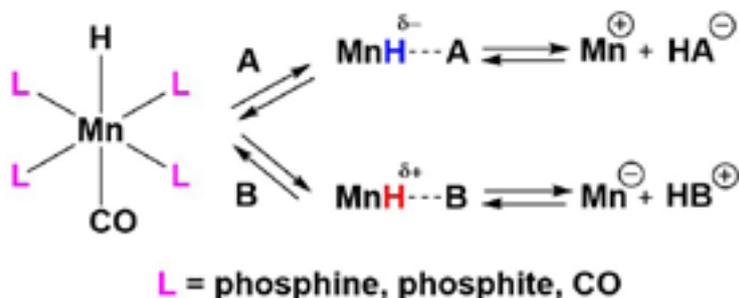
MANGANESE HYDRIDE COMPLEXES IN PROTON AND HYDRIDE TRANSFER AS KEY STAGES OF (DE) HYDROGENATION PROCESSES

**E.S. Osipova^a, E. Gulayeva^a, N. Kireev^a, O. Filippov^a, D. Valyaev^b, Y. Canac^b,
N. Belkova^a, E. Shubina^a**

^a*A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation*

^b*CNRS Laboratoire de Chimie de Coordination, Toulouse, France.*

One of the main fundamental challenges in modern homogeneous organometallic catalysis is the search for new catalytic systems for practically important organic transformations and the mechanistic study of these catalytic processes. In particular, the development of new alternatives based on more abundant, inexpensive, and less toxic first-row transition metals (Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn) is highly topical.^[1] It was recently shown that manganese is an attractive candidate for the development of efficient catalytic (de)hydrogenation catalytic systems.^[2] Though proton or hydride transfer to organic substrates belong to the key stages of catalytic (de)hydrogenation reactions this information still remains scarce in literature. In this contribution we report the results of the detailed spectral studies of the ability of manganese hydrides $(\text{CO})_{5-n}\text{MnL}_n\text{H}$ bearing ligands with different electronic properties (**L** = phosphines and phosphites) to act as sources of proton or hydride ion. We investigated their interactions with various Lewis acids (**A**) and bases (**B**) of different strength (Scheme 1) by IR (ν_{CO}), UV-visible, NMR (^1H , ^{31}P) spectroscopy in a wide temperature range (190-310 K) in media of different polarity.



Scheme 1.

The combined spectral study allowed us to determine the structure of intermediates and products of the proton/hydride transfer processes, thermodynamic and kinetic characteristics of the individual stages and to present the energy profile of the reaction. We have shown how the electronic properties of ligands, the nature of the partner (acid/base) and interactions with the medium affect the activity of manganese hydrides in hydrogen ions transfer processes. A quantitative scale of the acid-base properties of manganese hydrides was created.

References:

- [1] Non-noble metal catalysis: molecular approaches and reactions, R. J. M. Klein Gebbink and M.-E. Moret Eds., **2019**, Wiley-VCH, Germany.
[2] Y. Wang, M. Wang, Y. Li, Q. Liu, *Chem*, **2021**, 7, 1180.

Acknowledgments - some parts of this work was supported by the RSF grant № 20-73-00311 and by the CNRS. E.G. thank French Embassy in Moscow for a joint PhD fellowship (Vernadsky program).

e-mail: aosipova92@gmail.com



ИЗУЧЕНИЕ ПУТЕЙ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРЕДШЕСТВЕННИКА КАТАЛИЗАТОРА В СИСТЕМЕ Pd/NHC В РЕАКЦИИ ХЕКА

Е.Д. Патиль, А.Ю. Костюкович, Д.Б. Еремин, А.С. Кашин, Ю.В. Бурыкина,
В.П. Анаников

Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, РФ

N-гетероциклические комплексы металлов, в частности палладия, являются одними из самых привлекательных и перспективных катализаторов широкой области применения. Такой интерес обусловлен каталитическими свойствами Pd/NHC, простотой приготовления и стабильностью. Каталитическую активность ранее ошибочно связывали с высокой прочностью связи металл-лиганд, однако, было доказано, что высокая эффективность достигается за счет лабильности этой связи и высвобождения безлигандных частиц палладия [1]. На сегодняшний день существует внушительное количество исследований, направленных на изучение поведения палладия в реакционной смеси, при этом лишь единичные исследования затрагивают вопрос трансформации предшественника катализатора в целом и влияния продуктов деградации на протекание реакции. Ранее была показана важность трансформации предшественника катализатора до NHC-Ph⁺ и I⁻, которые стабилизируют наночастицы палладия, препятствуя образованию палладиевой черни, но лишь на одном примере [2].

В данной работе была изучена и доказана общая закономерность Ph-NHC сочетания, не зависимо от природы используемого лиганда. В ходе исследования были использованы масс-спектрометрия с ионизацией электрораспыления (ESI-MS), просвечивающая электронная микроскопия (ТЕМ) и квантово-химические расчеты методом теории функционала плотности. Изучение реакционной смеси модельной реакции Хека методом ESI-MS показало, что Ph-NHC сочетание не является единственным путем разрушения предшественника катализатора. Детальное изучение масс-спектров показало, что в ходе каталитической реакции Pd/NHC способен образовывать различные соединения, координироваться с основанием и растворителем, претерпевать внутримолекулярные трансформации, что может непосредственно влиять на формирование каталитического центра и его свойства. Результатом проводимой работы будет составление подробной карты путей превращений предшественника катализатора в модельной реакции Хека.

[1] V.M. Chernyshev, E.A. Denisova, D.B. Eremin, and V.P. Ananikov, *Chem. Sci.*, **2020**, *11*, 6957-6977.

[2] A.V. Astakhov, O.V. Khazipov, A.Yu. Chernenko, D.V. Pasyukov, A.S. Kashin, E.G. Gordeev, V.N. Khrustalev, V.M. Chernyshev and V.P. Ananikov, *Organometallics*, **2017**, *36*, 1981-1992.

e-mail: sushchenko@ioc.ac.ru



ПОЛИОКСОВАНАДАТ – ЗОЛОТООРГАНИЧЕСКИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ГИБРИДЫ: НОВЫЙ КЛАСС СОЕДИНЕНИЙ ДЛЯ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ЭЛЕКТРОНИКИ

С.К. Петровский^а, М. Морз^б, С. Шмиц^б, К.М. Монахов^б, Е.В. Грачёва^а

^аИнститут химии, Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, РФ
^бLeibniz Institute of Surface Engineering (IOM), Leipzig, Germany

Развитие технологий производства современной вычислительной техники достигло того этапа, когда дальнейшая миниатюризация логических элементов электронных схем сталкивается с проблемой проявления различного рода квантовых эффектов. Для существенного скачка в производительности и энергоэффективности устройств необходим прорыв в области создания новых молекулярных материалов, использование которых позволит эффективно реализовать принципиально новые архитектуры логических схем. Одним из таких перспективных материалов являются системы, способные изменять (и сохранять) электрическое сопротивление при внешнем воздействии (*memristive materials*). Как было недавно показано [1], полиоксованадат-органические молекулярные гибриды являются чрезвычайно перспективными объектами для применения в области создания такого рода материалов.

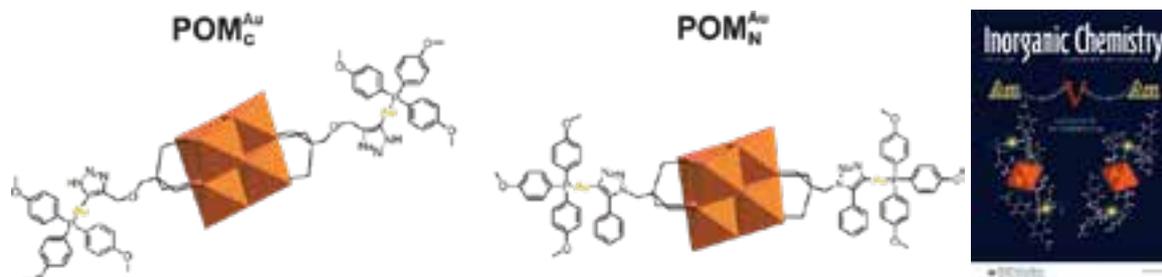


Рис. 1. ПОМ-золотоорганические гибриды

Применение реакций азид-алкинового циклоприсоединения ‘Click’ и ‘iClick’ позволило осуществить эффективную сборку полиоксованадат-золотоорганических гибридов двух разных типов (рисунок 1) [2], в которых ключевые структурные фрагменты ковалентно связаны в единый устойчивый ансамбль посредством триазольного кольца. Квантово-химические расчеты и результаты электронной микроскопии свидетельствуют о многообещающем потенциале такового рода гибридов в создании новых молекулярных материалов.

В настоящей работе сообщается о синтезе новых полиоксованадат-золотоорганических гибридов, в которых золото(I) стабилизировано лигандами различной природы и с различной донорной способностью.

[1] O. Linnenberg *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 16635–16640.

[2] S. K. Petrovskii *et al.* *Inorg. Chem.* **2020**, *59*, 16122–16126.

Благодарности – работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (Проект № 21-13-00052). При проведении исследований использовалось оборудование ресурсных центров Научного парка СПбГУ «Магнитно-резонансные методы исследования» и «Методы анализа состава вещества»»

e-mail: s.petrovsky@spbu.ru

PHOTOCHEMISTRY OF DITHIOCARBAMATE $\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{i-Bu})_2)_2$ COMPLEX IN CCl_4 . TRANSIENT SPECIES AND TD-DFT CALCULATIONS

V.F. Plyusnin^a, A.V. Mikheyliis^a, V.P. Grivin^a, A.A. Shubin^b

^a*Voevodsky Institute of Chemical Kinetics and Combustion SB RAS, Novosibirsk., R*

^b*Boreskov Institute of Inorganic Chemistry SB RAS, Novosibirsk, RF*

Femtosecond spectroscopy and nanosecond laser flash photolysis were used to study the photophysical and photochemical transformations of the *bis*-diisobutyl-dithiophosphinate Ni(II) complex $\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{i-Bu})_2)_2 = \text{Ni}(\text{dtpi})_2$, where $\text{dtpi} \equiv \text{S}_2\text{P}(\text{i-Bu})_2$ in CCl_4 solutions [1]. The radiation of second harmonic (405 nm) of Ti:Sapphire laser transfers the $\text{Ni}(\text{dtpi})_2$ complex to an excited CTLM state. Its decay in CCl_4 is described by two exponents with times 0.58 and 2.0 ps. The first process apparently involves the fast transitions from CTLM state to lower-lying $(d, d)^*$ state and then to “hot” ground state. The second time, most likely, corresponds to the vibrational cooling of this “hot” ground state. The quantum yield of photochemical transformation under the 405 irradiation is close to zero, so the study of photochemistry was performed with a nanosecond flash photolysis at 308 nm. In this case an electron transfer from the excited $\text{Ni}(\text{dtpi})_2$ complex to a solvent molecule leads to the appearance of primary intermediate, the $[\text{ClNi}(\text{dtpi})(\text{dtpi}^\bullet)]$ complex, in which a dtpi^\bullet radical is coordinated with a nickel ion via one sulfur atom. In the fast reaction with $\text{Ni}(\text{dtpi})_2$, this complex forms a long-lived dimer $\text{ClNi}(\text{dtpi})(\text{dtpi}^\bullet)[\text{Ni}(\text{dtpi})_2]$ (Fig. 1).

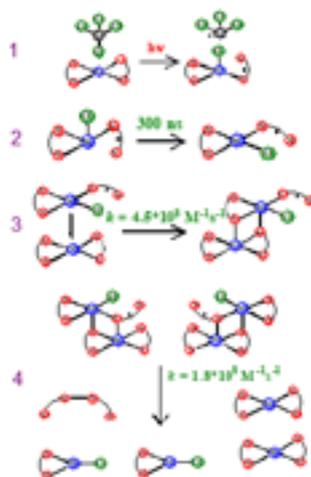


Fig. 1. Scheme of photochemical transformation of $\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{i-Bu})_2)_2$ complex in CCl_4 .

- (1) Excitation of $\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{i-Bu})_2)_2$ complex and electron transfer to CCl_4 molecule;
- (2) Change of geometry of $\text{Cl}_{\text{ax}}\text{Ni}^{\text{II}}(\text{dtpi})(\text{dtpi}^\bullet)$ complex to $\text{Cl}_{\text{eq}}\text{Ni}^{\text{II}}(\text{dtpi})(\text{dtpi}^\bullet)$ state;
- (3) Reaction of $\text{Cl}_{\text{eq}}\text{Ni}^{\text{II}}(\text{dtpi})(\text{dtpi}^\bullet)$ and initial $\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{i-Bu})_2)_2$ complex resulting in $\text{ClNi}^{\text{II}}(\text{dtpi})(\text{dtpi}^\bullet)[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{dtpi})_2]$ dimer formation;

- (4) Final reaction of two $\text{ClNi}^{\text{II}}(\text{dtpi})(\text{dtpi}^\bullet)[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{dtpi})_2]$ dimers resulting in the formation of final products.

This intermediate for a few hundred microseconds decays in the reaction of recombination with the formation of $(\text{dtpi})_2$ disulphide and $\text{ClNi}(\text{dtpi})$ complex. The insoluble NiCl_2 salt slowly fell in CCl_4 as the sediment due to the reaction of two $\text{ClNi}(\text{dtpi})$ complexes. The quantum chemical calculations allowed to determine the geometry of the intermediate complexes arising in the photochemistry of $\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{i-Bu})_2)_2$ complex.

[1] A.I. Solovyev, A.V. Mikheyliis, V.F. Plyusnin, A.A. Shubin, V.P. Grivin, S.V. Larionov, N.V. Tkachenko, H. Lemmetyinen, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **2019**, *381*, 111857.

Acknowledgment – the financial support of the Russian Foundation of Basic Investigation (Grants №20-03-00708 and 20-33-90193) is gratefully acknowledged

e-mail: plyusnin@kinetics.nsc.ru



ХАЛЬКОГАЛОГЕНИДЫ И ОКСОХАЛЬКОГЕНИДЫ МЕТАЛЛОВ 4-5 ГРУПП

Ц.А. Полтарак^{a, b}, С.Б. Артемкина^{a, b}, В.Ю. Комаров^{a, b}, В.Е. Федоров^a

^aИнститут неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН, Новосибирск, РФ

^bНовосибирский государственный университет, РФ

Халькогалогениды переходных металлов образуют разнообразные кристаллические структуры (кластерные, квазиодномерные и квазидвумерные соединения). Кластерные халькогалогениды являются предшественниками для синтеза многих молекулярных и ионных соединений; низкоразмерные халькогалогениды интересны анизотропией физических свойств. На сегодняшний день наиболее изученными среди рассматриваемых (по количеству охарактеризованных рентгеноструктурно) являются халькогалогениды ниобия, в меньшей степени изучены халькогалогениды тантала. Халькогалогениды ванадия и металлов 4-й группы представлены единичными публикациями. Известны примеры работ, авторы которых, изучая халькогалогенидные системы, получали оксохалькогалогениды, однако попыток подобрать подходящую методику синтеза таких соединений не опубликовано.

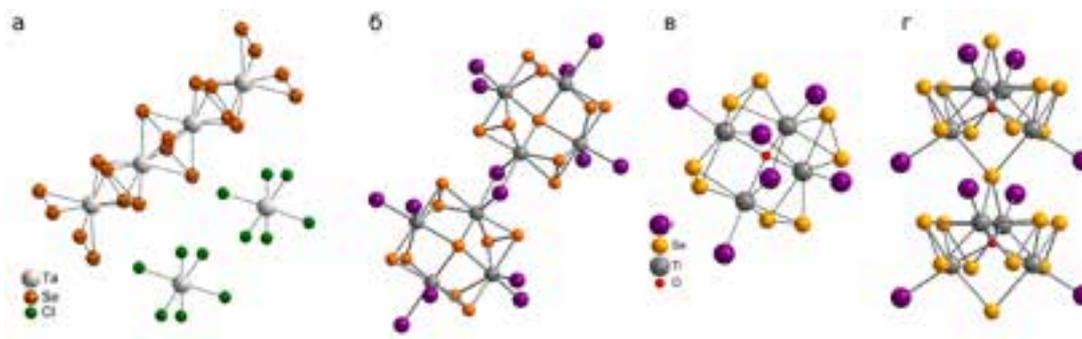
В этой работе классифицируются уже известные соединения в рассматриваемых тройных и четверных системах металл-халькоген-галоген-(кислород). Обсуждаются также подходы к синтезу и кристаллические структуры новых халькогалогенидов и оксохалькогалогенидов металлов 4 и 5 групп.

Методом ампульного синтеза были получены различные соединения:

$(\text{TaSe}_4)_2\text{TaCl}_6$, структура которого (рис. 1а) состоит из бесконечных катионных цепей $\{\text{TaSe}_4\}^{+0.5}$ и дискретных анионов $[\text{TaCl}_6]^-$.

$\text{Ti}_4\text{Se}_9\text{I}_6$, его структура построена на полиядерном фрагменте $\{\text{Ti}_4\text{Se}_9\}$, ранее неизвестном для титана (рис. 1б). Данное соединение является квазиодномерным и по уровню связности ковалентного каркаса находится между молекулярными $\text{Ta}_4\text{S}_9\text{Br}_8$, $\text{Ta}_4\text{Se}_9\text{I}_8$ и квазидвумерным $\text{V}_4\text{S}_9\text{Br}_4$ [1].

$\text{Ti}_4\text{OSe}_8\text{I}_6$ с молекулярной структурой (рис. 1в) и $\text{Ti}_4\text{OSe}_9\text{I}_4$ с цепочечной структурой (рис. 1г), обе структуры построены на полиядерном фрагменте $\{\text{Ti}_4\text{OSe}_8\}$, ранее не встречавшимся для металлов 4-5 групп.



[1]. Poltarak P. A. et al. First titanium square fragment $\{\text{Ti}_4(\mu_4\text{-Se})(\mu_2\text{-Se}_2)_4\}$ in its selenoiodide: Synthesis and structure of $\text{Ti}_4\text{Se}_9\text{I}_6$ // *Inorganica Chimica Acta*. – 2019. – Т. 488. – С. 285-291. doi: 10.1016/j.ica.2019.01.037

Благодарности – работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 21-13-00274

e-mail: poltarak@niic.nsc.ru, artem@niic.nsc.ru

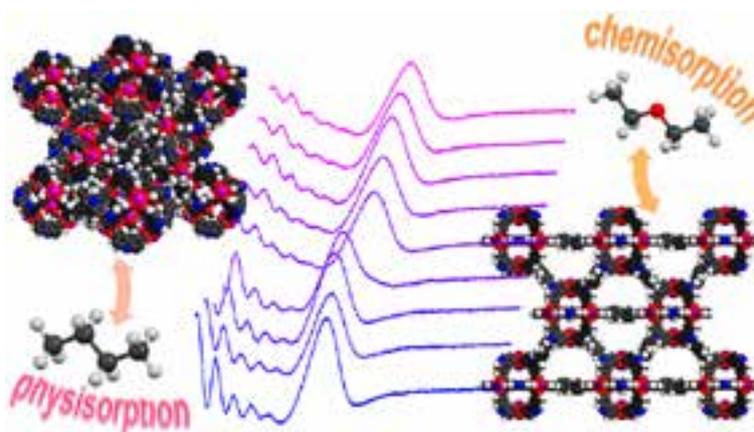
IN-SITU EPR STUDY OF STRUCTURAL TRANSITIONS OF THE METAL-ORGANIC FRAMEWORK DUT-49(CU) UPON PHYSI- AND CHEMISORPTION

D.M. Polyukhov^a, S. Krause^b, V. Bon^b, A.S. Poryvaev^a, S. Kaskel^b, M.V. Fedin^a

^a *International Tomography Center SB RAS, Novosibirsk, Russia*

^b *Chair of Inorganic Chemistry I, Technische Universität Dresden, Dresden, Germany*

Flexible metal-organic frameworks (MOFs) exhibit a variety of phenomena attractive for basic and applied science. DUT-49(Cu) is one of the remarkable representatives of such MOFs, where phase transitions are coupled to pressure amplification and “negative gas adsorption” [1]. In this work we report important insights into structural transitions of DUT-49(Cu) upon physi- and chemisorption of gases and volatile liquids obtained by in situ Electron Paramagnetic Resonance (EPR) spectroscopy [2]. In this method, phase transitions are detected via the zero-field splitting in dimeric copper(II) units. First, new approach was validated upon physisorption of n-butane. Then, using diethyl ether, we for the first time demonstrated that chemisorption can also trigger phase transition in DUT-49(Cu). Based on the EPR results, the transition and coordination appear completely reversible. The developed EPR-based approach can also be extended to other flexible MOFs containing paramagnetic metal paddle-wheels, where high sensitivity and spectral resolution allow in situ studies of stimuli-induced structural variability.



[1] S. Krause, V. Bon, I. Senkovska, U. Stoeck, D. Wallacher, D. Töbrens, S. Kaskel, S. Zander, R. Pillai, G. Maurin, F. Coudert, *Nature*, 2016, **532**, 348-352

[2] D. Polyukhov, S. Krause, V. Bon, A. Poryvaev, S. Kaskel, M. Fedin, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2020, **11**, 5856-5862

Acknowledgements - the reported study was funded by RFBR according to the research project № 18-29-04013

e-mail: daniil@tomo.nsc.ru

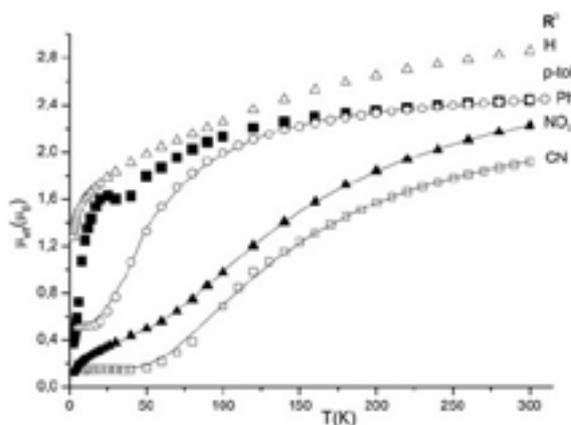
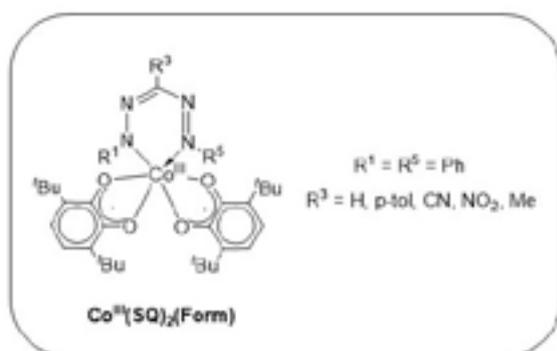
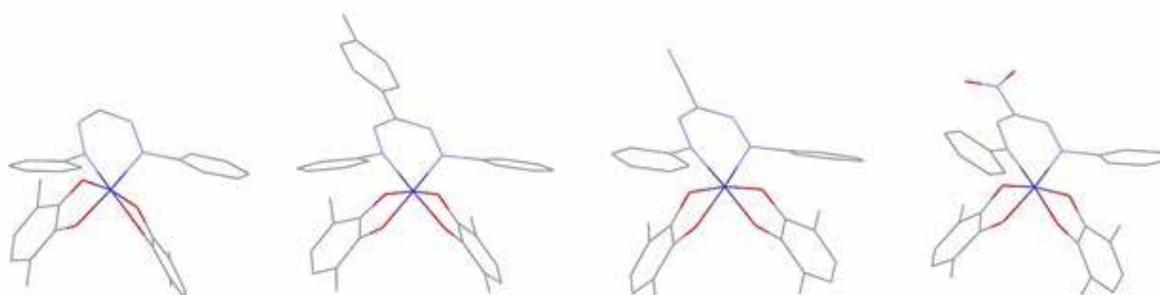


О-СЕМИХИНОН-ФОРМАЗАНАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ КОБАЛЬТА

Н.А. Протасенко

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
 Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук,
 Нижний Новгород, РФ*

Координационные соединения переходных и непереходных металлов с редокс-активными радикальными лигандами активно привлекают внимание исследователей по всему миру. В ходе данной работы был осуществлен синтез четырех- и шести-координационных комплексов кобальта, сочетающих в себе два типа редокс-активных лигандов о-хинона и формазаната. Полученные смешанно-лигандные комплексы кобальта охарактеризованы с применением электронной спектроскопии поглощения, ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа. Были исследованы магнитные свойства полученных соединений и установлено влияние заместителя при атоме углерода в формазанатном лиганде на характер и величину обменных магнитных взаимодействий между парамагнитными центрами в полученных о-семихинон-формазанатных комплексах.



Благодарности – исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-73-00157).

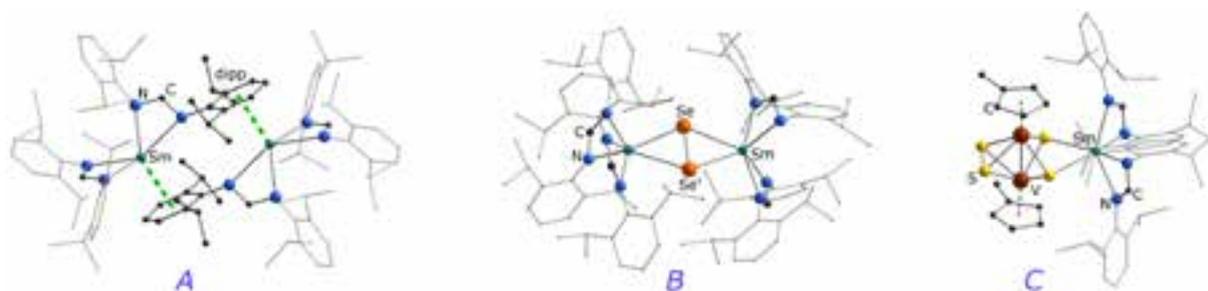
e-mail: tessun@yandex.ru

ОБЪЕМНЫЙ ФОРМАМИДИНАТНЫЙ ЛИГАНД ДЛЯ «ПОСТ-МЕТАЛЛОЦЕНОВОЙ» ХИМИИ ЛАНТАНОИДОВ

Н.А. Пушкаревский, О.А. Миронова, Т.С. Сухих, Б.Ю. Савков, С.Н. Конченко

Институт Неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, РФ

Пространственные свойства лигандов и их стерические ограничения играют важную роль в координационной химии лантаноидов (Ln). Это обусловлено преимущественно ионными взаимодействиями металл-лиганд (то есть отсутствием направленных ковалентных связей). Наиболее выгодная конформация комплекса во многом определяется межлигандным взаимодействием, что особенно заметно для объёмных лигандов. В качестве таковых наиболее изучены замещённые циклопентадиениды. Мы предполагаем, что другие объёмные лиганды, прежде всего N-донорные, откроют дорогу к стабилизации новых комплексов Ln²⁺, к использованию их для восстановления различных субстратов и к получению комплексов с реакционноспособными частицами в координационной сфере Ln. Объекты нашего исследования — комплексы Sm, Eu, Yb в степени окисления +2 с формамидинатным лигандом ^{dipp}Form⁻ (= HC(Ndipp)₂⁻, dipp = 2,6-диизопропилфенил), а также их производные Ln(III), образующиеся в редокс-процессах.



Впервые было показано, что из комплексов [Ln(^{dipp}Form)₂(thf)₂] (Ln = Sm, Eu, Yb) может быть полностью удалён тетрагидрофуран (thf); образующиеся соединения [Ln(^{dipp}Form)₂] обладают различным строением в зависимости от радиуса Ln и показывают тенденцию к дополнению координации Ln за счёт ареновых циклов (Рис. А). В реакциях формамидината самария(II) с источниками атомов халькогенов (Q = O–Te) может быть получен практически весь (кроме пероксида) ряд моно- и дихалькогенидных комплексов [$\{Sm^{(dipp)Form}\}_2(\mu-Q_n)\]$ — растворимых в неполярных растворителях источников ионов Q²⁻ или Q₂²⁻. Эти анионы связаны между двумя катионами Sm³⁺ и находится в полости, окружённой фрагментами dipp, поэтому геометрия этих комплексов практически идентична для всех халькогенов (Рис. В). Восстановительное действие [Sm(^{dipp}Form)₂] на полихалькогенидные комплексы переходных металлов приводит к образованию d,f-гетерометаллических продуктов. Так, в результате одноэлектронного восстановления [$\{VCr'\}_2S_n$] (Cr' = C₃H₄Me; n = 4, 5) образуются близкие по строению комплексы [$\{VCr'\}_2S_n\{Sm^{(dipp)Form}\}_2$] (Рис. С).

Таким образом, бис-формамидинаты выступают достойной альтернативой циклопентадиенидным комплексам для широкого круга реакций, но вместе с тем демонстрируют отличающееся поведение, определяемое другими пространственными характеристиками лигандов ^{dipp}Form.

Благодарности – работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 19-03-00568).

e-mail: nikolay@niic.nsc.ru



СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА ГАЛОГЕНАЦЕТАТСОДЕРЖАЩИХ КОМПЛЕКСОВ U(VI), Np(VI) И Pu(VI)

**Д.В. Пушкин^a, А. Уханов^a, А. Савченков^a, Д. Митина^a, М. Григорьев^b,
А. Федосеев^b, Л. Сережкина^a, В. Сережкин^a**

^a Самарский национальный исследовательский университет имени
академика С.П. Королева, Самара, РФ

^b Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, РФ

На сегодняшний день изучено строение около ста пятидесяти ацетатсодержащих комплексов U(VI). В то же время комплексы уранила с анионами галогенуксусных кислот в литературе практически не описаны. Для галогенацетатов Np(VI) или Pu(VI) кристаллографические данные в источниках также отсутствуют.

Впервые осуществлен синтез 33 соединений U(VI), Np(VI), Pu(VI), содержащих моно-, ди-, трихлорацетат-, монобромацетат- и моноиодацетат-ионы. Определены их кристаллографические, ИК спектроскопические и термографические параметры. Установлено, что в структурах монохлорацетат-, дихлорацетат- и монобромацетатсодержащих комплексов актинидов образуются анионные комплексы $[AnO_2L_3]^-$. В структурах трихлорацетатсодержащих комплексов An(VI) обнаружено образование группировок $[AnO_2L_5]^{3-}$ и $[AnO_2L_4]^{2-}$. Структуры моноиодацетатуранилатов кроме типичных группировок $[UO_2L_3]^-$ содержат комплексные частицы $[UO_2(L)_2(H_2O)_2]$. С помощью метода молекулярных полиэдров Вороного-Дирихле проведен анализ невалентных взаимодействий в структурах кристаллов всех синтезированных соединений. Выявлено, что у трихлорацетатсодержащих комплексов важный вклад в формирование супрамолекулярной структуры соединений вносят галогенные связи.

Проведен кристаллохимический анализ 353 галогенацетатсодержащих соединений, содержащих 962 галогенацетат-иона. В изученных соединениях галогенацетат-ионы проявляют от 4 до 11 различных типов координации. При этом независимо от типа и числа атомов галогена наиболее распространенными для галогенацетат-ионов являются 3 типа координации: $V^2-(2O)$, $M^1-(O)$ и $V^{01-4}-(2O)$. Доля ионов, участвующих в образовании циклов с центральными атомами-металлов, уменьшается в ряду: CH_2ICOO^- (55.6%), CH_2BrCOO^- (45.7%), CH_2ClCOO^- (43.5%), $CHCl_2COO^-$ (24.6%), CCl_3COO^- (8.3%).

Установлено, что в кристаллах соединений, содержащих катионы AnO_2^{2+} (An = U, Np или Pu), актинидное сжатие проявляется в виде закономерного уменьшения межатомных расстояний An=O, радиусов сферических доменов атомов An(VI) и степени сферичности полиэдра ВД атомов An(VI).

e-mail: pushkin@samsu.ru, inorg@mail.ru

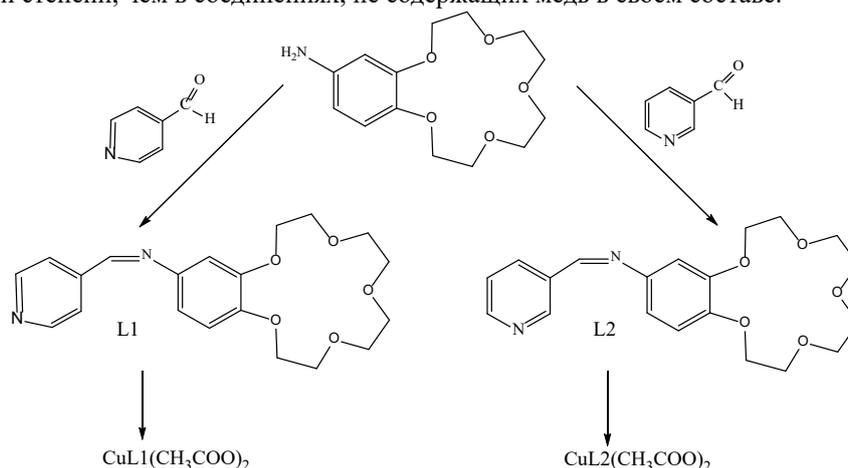
СИНТЕЗ НОВЫХ МЕДНЫХ КОМПЛЕКСОВ АЗОМЕТИНОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ БЕНЗО-15-КРАУНА-5 И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ ПРОТИВООПУХОЛЕВОЙ И БАКТЕРИЦИДНОЙ АКТИВНОСТИ

В.М. Ретивов, Н.Ю. Садовская, В.Н. Глушко, Л.И. Блохина, С.К. Белусь

НИЦ «Курчатовский институт» - ИРЕА, Москва, РФ

В настоящее время, в период распространения вирусных и бактериальных инфекций, крайне актуален поиск новых антибактериальных веществ в виду развития их резистентности к патогенным микроорганизмам. Известно, что краун-эфир способны проявлять антибактериальную, противогрибковую активность, а некоторые комплексы краун-эфиров с катионами металлов проявляют противоопухолевую активность и вызывают апоптоз раковых клеток.

Нами впервые синтезированы основания Шиффа, производные бензо-15-краун-5 и их медные комплексы, исследованы противоопухолевые и антибактериальные способности веществ. Выявлено, что и лиганды и медные комплексы проявляют наибольшую активность против грамположительных бактерий *Micrococcus luteus* и *Staphylococcus aureus*. Грамотрицательные бактерии *Escherichia coli* и *Pseudomonas aeruginosa* не проявляют роста в средах медных комплексов производных краун-эфиров в большей степени, чем в соединениях, не содержащих медь в своем составе.



Исследование на цитотоксическую активность проводили на 5 клеточных линиях опухолей человека: карцинома толстой кишки HCT-116, карцинома простаты PC-3, карцинома легкого A549, аденокарцинома молочной железы MCF-7, Т-клеточный лимфобластный лейкоз Jurkat, полученных из Банка клеточных линий Российского онкологического научного центра им. Н.Н. Блохина. В ходе исследования отмечено, что медные комплексы синтезированных лигандов проявили цитотоксическую активность, чего нельзя сказать о самих лигандах, пиридинсодержащих азометиновых производных краун-эфиров, которые неактивны в отношении исследуемых клеточных линий.

Благодарности – аналитические исследования выполнены с использованием научного оборудования ЦКП НИЦ «Курчатовский институт» - ИРЕА при финансовой поддержке проекта Российской Федерацией в лице Минобнауки России, Соглашение № 075-11-2021-070 от 19.08.2021.

e-mail: vasilii_retivov@mail.ru



CYTOTOXICITY STUDIES ON ZINC(II) HALIDE COMPLEXES WITH CAFFEINE, ANTIPYRINE, UREA AND THIOUREA

**N.S. Rukk^a, V.N. Krasnoperova^a, G.A. Buzanov^b, G.A. Davydova^c,
R.S. Shamsiev^a, L.G. Kuzmina^b, S.K. Belus^d**

^a*M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA - Russian Technological University, Moscow, Russian Federation*

^b*N.S. Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation*

^c*Institute of Theoretical and Experimental Biophysics of the Russian Academy of Sciences, Pushchino, Moscow region, Russian Federation*

^d*The Federal State Unitary Enterprise "Institute of Chemical Reagents and High Purity Chemical Substances of National Research Center "Kurchatov Institute"" (NRC-"Kurchatov Institute"-IREA), Moscow, Russian Federation*

The present work is devoted to studies on the zinc halide molecular complexes: $[\text{Zn}(\text{caf})(\text{H}_2\text{O})\text{X}_2]$, $[\text{Zn}(\text{AP})_2\text{X}_2]$, $[\text{Zn}(\text{Ur})_2\text{X}_2]$, $[\text{Zn}(\text{ThioUr})_2\text{X}_2]$, (caf- caffeine, AP - antipyrine, Ur - urea, ThioUr - thiourea, X - Cl, Br, I) – which were prepared and characterized by the powder and single crystal X-ray diffraction, IR vibrational spectroscopy, and cytotoxicity studies. These compounds were studied theoretically as well in the framework of DFT theory.

All compounds demonstrate slightly distorted tetrahedral geometry, the ligands being coordinated via the donor atoms: oxygen (antipyrine, urea, water), nitrogen (caffeine), sulfur (thiourea). The Gibbs Free Energy (DG_{298}) values for the reactions of complex formation demonstrate the following order of complex stability: $[\text{Zn}(\text{Ur})_2\text{X}_2] > [\text{Zn}(\text{AP})_2\text{X}_2] > [\text{Zn}(\text{caf})(\text{H}_2\text{O})\text{X}_2] > [\text{Zn}(\text{ThioUr})_2\text{X}_2]$ for the same X in accordance with the electronegativity values for the ligand donor atoms. The calculated results are in agreement with the experimental data.

Cytotoxicity was determined by the MTT assay on the postnatal human dental pulp stem cells (DPSC) and the MCF-7 breast cancer cell line. Cytotoxicity of all the studied compounds demonstrates the dose-dependent behavior for both cell types, survivability of DPSC and MCF-7 cells being the highest in the presence of ThioUr-containing complexes possibly owing to weak H-bond formation and minimal incorporation into the DNA helix. The highest cytotoxic effect was found for zinc bromide complexes with caffeine and urea for MCF-7 cell line. This can be explained by probable HOBr formation and its introduction into genomic DNA as 5-bromo-2'-deoxyuridine.

e-mail: roukkn@inbox.ru, v-krasnoperova@mail.ru



НОВЫЕ ПОЛИМОРФНЫЕ МОДИФИКАЦИИ КРОТОНАТА И БУТИРАТА УРАНИЛА

А.В. Савченков^а, Д. Нурмуканова^а, А. Гаева^а, А.В. Вологжанина^б, Д. Пушкин^а

^аСамарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева,
Самара, РФ

^бИнститут элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук,
Москва, РФ

В растворах при смешении оксида урана UO_3 и монокарбоновых кислот в отсутствие дополнительных катионов чаще всего кристаллизуются соединения состава $[UO_2(L)_2(H_2O)_2]$, где L – анион добавленной кислоты. Подобных соединений уже известно достаточно много, в том числе с кротонат- [1] и бутират- [2] ионами. Структура кристаллов кротоната уранила $[UO_2(C_3H_5COO)_2(H_2O)_2]$ была изучена почти 40 лет назад и содержится в Кембриджском банке структурных данных (КБСД) под рефкодом {BAWRIA} [1]. Кристаллизуется такой кротонат уранила в моноклинной сингонии (пространственная группа $P2_1/c$). Структура кристаллов бутирата уранила $[UO_2(n-C_3H_7COO)_2(H_2O)_2]$ была изучена значительно позднее и имеет рефкод в КБСД {YOCFUT} [2]. Кристаллизуется такой бутират уранила также в моноклинной сингонии и в той же пространственной группе $P2_1/c$.

В ходе наших исследований были случайно получены соединения с аналогичными представленным выше формулами, но иным строением, т.е. новые полиморфные модификации. Так, новые модификации обоих соединений также кристаллизуются в моноклинной сингонии (пространственная группа $C2/m$), но имеют базоцентрированные решетки Браве.

Одной из ключевых задач наших многолетних исследований является установление взаимосвязи между составом, строением и свойствами соединений. С этой позиции полиморфные модификации являются отличными объектами для исследования, т.к. имеют фиксированный состав и дают возможность прослеживания влияния строения на свойства. Многие разносторонние инструменты для сравнения строения кристаллов доступны при использовании стереоатомной модели строения кристаллических веществ [3]. Эта модель базируется на характеристиках полиэдров Вороного–Дирихле (ВД), которые позволяют описывать строение кристаллов большим количеством более ёмких дескрипторов, чем классические, включая такой двумерный дескриптор, как площадь грани полиэдра ВД, и трехмерный дескриптор, такой как объем полиэдра ВД. Используя данные инструменты кристаллохимического анализа были показаны фундаментальные особенности строения двух пар полиморфных модификаций. Также была изучена полная картина всех без исключения межатомных взаимодействий в их структурах и выявлены характерные отличия для разных модификаций.

[1] N.W. Alcock, T.J. Kemp, P. de Meester, *Acta Crystallogr. Sect. B*, **1982**, 38 (1), 105-107.

[2] A.V. Savchenkov, A.V. Vologzhanina, V.N. Serezhkin, D.V. Pushkin, L.B. Serezhkina, *Crystallogr. Rep.*, **2014**, 59 (2), 190-195.

[3] V.N. Serezhkin, Some Features of Stereochemistry of U(VI), in *Structural Chemistry of Inorganic Actinide Compounds*, eds. S. Krivovichev, P. Burns, I. Tananaev, Elsevier Science, **2007**, pp 31-65.

Благодарности – исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-73-10250)

e-mail: anton.savchenkov@gmail.com



АЛКИЛЬНЫЕ И ГИДРИДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ РЕДКО- И ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ ДЛЯ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ N-СОДЕРЖАЩИХ ШЕСТИЧЛЕННЫХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ

А.Н. Селихов^{a,b}, А.А. Трифонов^{b,a}

^aИнститут металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Н. Новгород, РФ

^bИнститут Элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, РФ

Пиридин, а также его аннелированные аналоги являются одними из наиболее важных гетероциклических единиц, составляющих бесчисленное множество природных соединений и лекарственных препаратов, и представляющих собой ценные билдинг блоки для современного органического синтеза. Первая часть работы связана с разработкой новых эффективных катализаторов атом-экономного каталитического подхода к образованию связи С–С, основанного на селективной активации sp^2 - и sp^3 -гибридизованных С–Н связей алкилпиридинов. Была синтезирована и охарактеризована серия нейтральных и катионных комплексов редко- и щелочноземельных металлов, содержащих бензгидрильный анион $[(tBu_2C_6H_4)_2CH]^-$, позволяющих проводить алкилирование пиридинового гетероцикла (R-Пу, R = Me, Et, Ph) по α -положению различными олефинами и диенами с исключительной региоселективностью образования продуктов анти-Марковниковского присоединения.

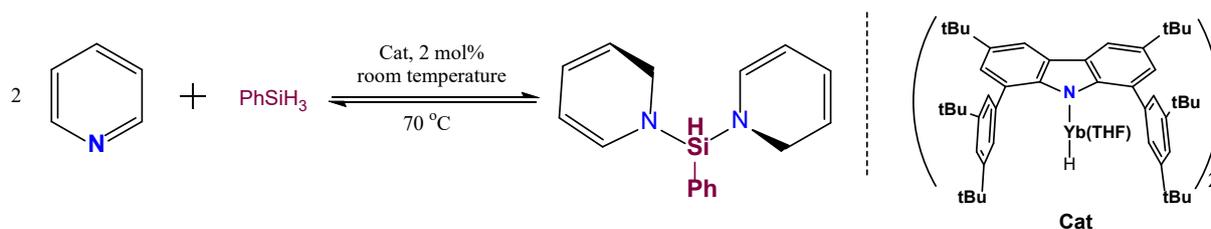


Схема 1.

Вторая часть работы посвящена разработке катализаторов на основе гидридных комплексов редко- и щелочноземельных металлов для частичного восстановления/деароматизации пиридинового и хинолинового гетероциклов с замещенными силанами, что ведет к образованию высоко реакционноспособных енаминов. В ходе работы были синтезированы и полностью охарактеризованы новые гидридные производные Yb^{II} и Ca^{II} – крайне редкий пример комплексов редко- и щелочноземельных металлов, кинетическая стабилизация которых достигается за счет введения 1,8-арилзамещенного объемного карбазольного лигандного окружения. Впервые была продемонстрирована возможность обратимой деароматизации/реароматизации пиридинового ядра с фенилсиланом в присутствии каталитических количеств гидридного комплекса Yb^{II} , что открывает колоссальные возможности в синтезе замещенных алкил/арилпиридинов (Схема 1).

[1] A. N. Selikhov, A. A. Trifonov et al., *Inorg. Chem.*, **2019**, 58, 5325–5334.

[2] A. N. Selikhov, A. A. Trifonov et al., *Adv. Synth. Catal.*, **2020**, 362, 5432–5443.

[3] A. N. Selikhov, A. A. Trifonov et al., *Mendeleev Commun.*, **2021**, 31, 334–336.

Благодарности – работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации, проект № МК-1688.2020.3.

e-mail: alselikhov89@yandex.ru, trif@iomc.ras.ru

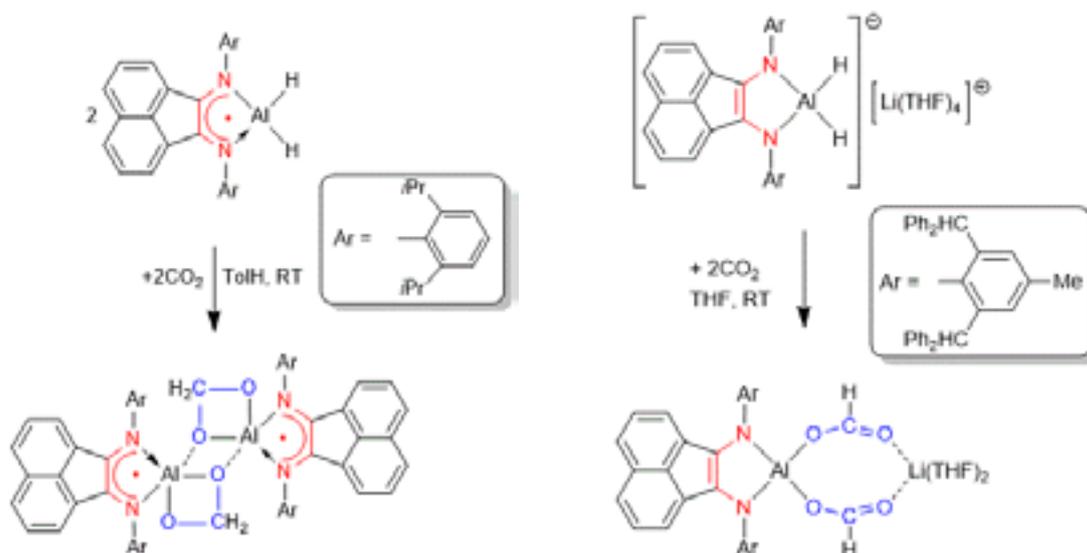
РЕАКЦИИ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА И ИЗОЭЛЕКТРОННЫХ АНАЛОГОВ С КОМПЛЕКСАМИ МЕТАЛЛОВ ГЛАВНЫХ ПОДГРУПП

**А.А. Скатова, Т.С. Копцева, М.В. Москалев, В.Г. Соколов, В.А. Додонов,
Н.Л. Базякина, А.А. Базанов, И.Л. Федюшкин**

*Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук,
Нижний Новгород, РФ*

Улавливание CO_2 , представляющего собой основной парниковый газ, а также его переработка с целью получения ценного химического сырья является важнейшей задачей современной химии. Основное направление переработки углекислого газа – получение метанола и муравьиной кислоты в присутствии катализаторов – комплексов переходных металлов [1]. Однако в последние десятилетия внимание ученых все больше привлекает использование для целей модификации CO_2 комплексов металлов главных подгрупп, а также безметалльных катализаторов.

Нами продемонстрированы интересные примеры связывания CO_2 аценафтен-1,2-дииминовыми комплексами переходных металлов: уникальное обратимое циклоприсоединение к диалану [2], восстановление гидродами алюминия, реакции с амидами щелочноземельных металлов с образованием карбаматов [3].



По пути циклоприсоединения протекает и связывание изоэлектронных аналогов CO_2 – изоцианатов и изотиоцианатов [4].

[1] W.-H. Wang, X. Feng and M. Bao, *Springer Briefs in Molecular Science* **2018**, 1-128.

[2] T. S. Koptseva, V. G. Sokolov, S. Yu. Ketkov, E. A. Rychagova, A. V. Cherkasov, A. A. Skatova and I. L. Fedushkin, *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 5745-5753.

[3] M. V. Moskalev, A. A. Skatova, D. A. Razborov, A. A. Bazanov, N. L. Bazyakina, V. G. Sokolov and I. L. Fedushkin, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2021**, *2021*, 1890-1896.

[4] V. A. Dodonov, W. Chen, Y. Zhao, A. A. Skatova, P. W. Roesky, B. Wu, X. J. Yang and I. L. Fedushkin, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 8259-8267.

Благодарности – работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 20-13-00052).

e-mail: skatova@iomc.ras.ru



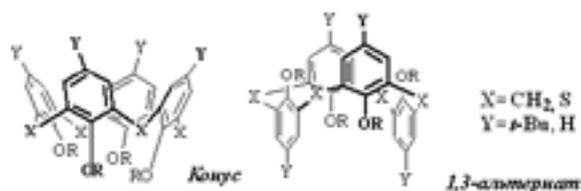
ИНЖЕНЕРИЯ КРИСТАЛЛОВ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ МЕТАЦИЛОФАНОВ

С.Е. Соловьева^{а,б}, А. Овсянников^а, И. Антипин^{а,б}

^аИОФХ им. А.Е. Арбузова - обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН, Казань, РФ

^бКазанский федеральный университет, Казань, Россия

(Тиа)каликс[4]арены, содержащие свободные фенольные гидроксильные группы, образующие циклическую водородную связь, стабилизирующую стереоизомерную форму конус, или замещенные по нижнему ободу способными к образованию комплексов группами в конфигурациях конус или 1,3-альтернат (Схема), являются перспективными полидентатными лигандами для образования кластерных металлокомплексов и/или металл-органических структур с потенциальными функциональными свойствами (люминесценция, магнетизм, катализ) [1-6].



Благодаря широким возможностям функционализации каликсареновой платформы путем введения различных заместителей как на нижний, так и на верхний обод макроцикла, и вовлечения в координационную сферу способных к образованию хелатных комплексов солигандов, появляется возможность получения кластерных структур и контроля над магнитными свойствами металлокластеров. В настоящем сообщении обсуждаются координационные полимеры, закономерности их формирования, кластеры, клетки, образующиеся при взаимодействии производных (тия)каликс[4]аренов в стереоизомерных формах конус, 1,3-альтернат с катионами d и f металлов и их свойства [2-9].

- [1] S.M. Taylor, G. Karotsis, R.D. McIntosh, S. Kennedy, S.J. Teat, C.M. Beavers, W. Wernsdorfer, S. Piligkos, S.J. Dalgarno and E.K. Brechin, *Chem. Eur. J.*, **2011**, *17*, 7521 – 7530.
- [2] S.M. Aldoshin, I.S. Antipin, V.I. Ovcharenko, S.E. Solov'eva, A.S. Bogomyakov, D.V. Korchagin, G.V. Shilov, E.A. Yur'eva, F.B. Mushenok and K.V. Bozhenko, *Russ. Chem. Bull.*, **2013**, *62*, 536 – 542.
- [3] Y. Bi, S. Du W. and Liao, *CoordChemRev*, **2014**, *276*, 61-72.
- [4] S.M. Aldoshin, I.S. Antipin, S.E. Solov'eva, N.A. Sanina, D.V. Korchagin, G.V. Shilov, F.B. Mushenok, A.S. Bogomyakov, V.I. Ovcharenko, A.N. Utenyshev and K.V. Bozhenko, *J. Mol. Struct.*, **2015**, *1081*, 217- 223.
- [5] Ovsyannikov A.S., Solovieva S.E., Antipin I.S. and Ferlay S., *CoordChemRev*, **2017**, *352*, 151-186.
- [6] S.M. Aldoshin, I.S. Antipin, M.V. Kniazeva, D.V. Korchagin, R.B. Morgunov, A.S. Ovsyannikov, A.V. Palii, N.A. Sanina, G.V. Shilov and S.E. Solovieva, *Isr. J. Chem.* **2020**, *60*, 600-606.
- [7] M.V. Kniazeva, A.S. Ovsyannikov, D.R. Islamov, A.I. Samigullina, A.T. Gubaidullin, S.E. Solovieva, I.S. Antipin and S. Ferlay, *Crystals*, **2020**, *10*, 364.
- [8] M.V. Kniazeva, A.S. Ovsyannikov, D.R. Islamov, A.I. Samigullina, A.T. Gubaidullin, P.V. Dorovatovskii, S.E. Solovieva, I.S. Antipin and S. Ferlay, *CrystEngComm*, **2020**, *22*, 7693-7703.
- [9] A.S. Ovsyannikov, I.V. Khariushin, S.E. Solovieva, I.S. Antipin, H. Komiyama, N. Marets, H. Tanaka, H. Ohmagari, M. Hasegawa, J.J. Zakrzewski, S. Chorazy, N. Kyritsakas, M.W. Hosseini and S. Ferlay, *RSC Adv.*, **2020**, *10*, 11755–11765/

Благодарности – работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 19-73-20035

e-mail: evgersol@yandex.ru, osaalex2007@rambler.ru, iantipin54@yandex.ru

STRUCTURE AND LUMINESCENCE OF POLYNUCLEAR COPPER(I) COMPLEXES WITH MEDIUM CYCLIC AMINOMETHYLPHOSPHINES

I.D.Strelnik^a, I. Dayanova^a, T. Gerasimova^a, I. Kolesnikov^b, E. Musina^a,
 A. Karasik^a, O. Sinyashin^a

^a Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry, FRC Kazan Scientific Center, Russian Academy of Sciences, Arbuzov-str, 8, Kazan, Russia, 420088

^b Center for optical and laser materials research, SPbU, Ulianovskaya, 5, Saint Petersburg, Russia, 198504

Design of luminescent copper(I) complexes become an important field of coordination chemistry leading to the appearing of novel luminescent inexpensive materials. The copper(I) halides are able to form mono- and polynuclear complexes with diversity of structural motifs and photophysical properties. The rational design of ligands allows to control the formation of complexes with specific structure. Here we present a rational design of series of copper(I) complexes based on cyclic phosphine ligands displaying intriguing luminescent behavior including such attractive phenomena as vapochromism and thermochromism of luminescence.

The six- and eight-membered cyclic phosphines, namely 1,3,5-diazaphosphacyclohexanes and 1,5-diaza-3,7-diphosphacyclooctanes, containing heteroaromatic substituents at phosphorus atoms allowed to obtain the wide row of di- and polynuclear copper(I) complexes displaying rich photophysical properties.

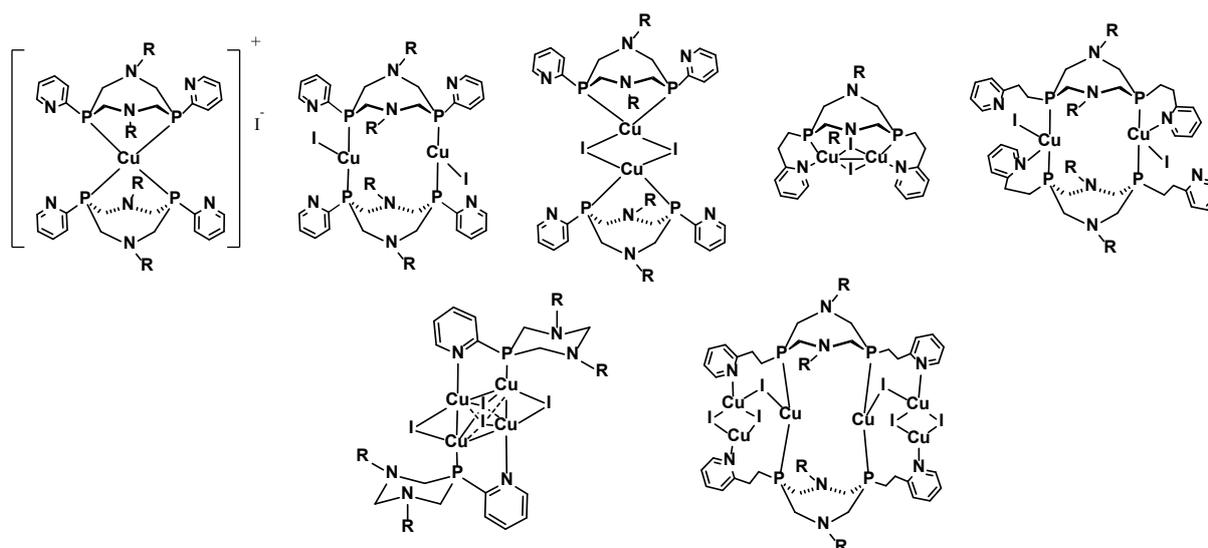


Figure 1. Structures of obtained copper(I) complexes based on cyclic phosphine ligands

Obtained complexes display a solid-state emission in blue, green and red area of visible spectra. The luminescence of complexes is sensitive to the temperature changes and to the presence of vapors of organic solvents, which was detailedly studied by experimental and theoretical methods.

Благодарности – авторы благодарят грант РФФ 19-13-00163 за финансовую поддержку. Аналитические исследования были выполнены на оборудовании ЦКП-САЦ ФИЦ КазНЦ РАН и РЦ «Оптические и лазерные методы исследования вещества» СПбГУ.

e-mail: igorstrelnik@mail.ru



КОМПЛЕКСЫ БОРА(III) С ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМИ АНАЛОГАМИ СУБФТАЛОЦИАНИНА

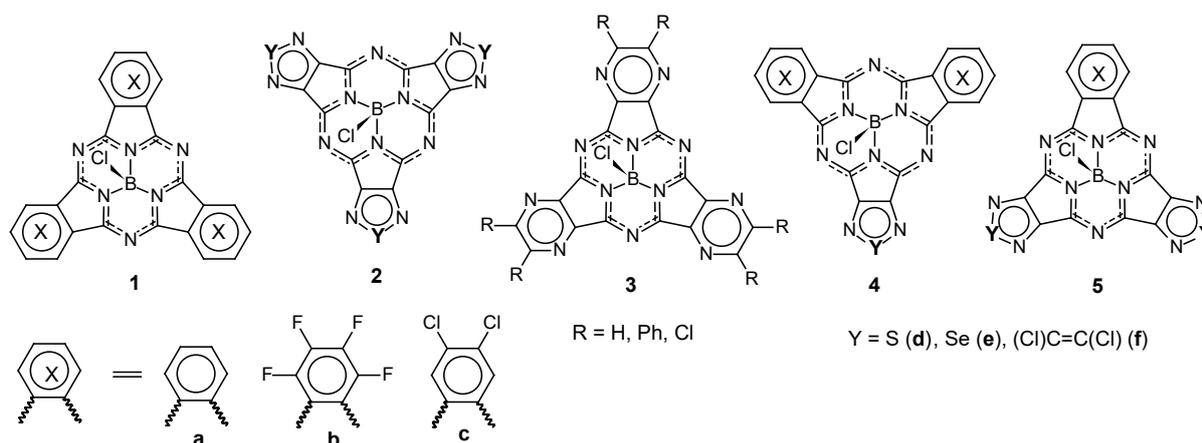
П.А. Стужин^a, М. Хамдуш^b, И.А. Скворцов^a, У.П. Ковкова^a, Ю.А. Жабанов^a,
Н.В. Сомов^b, Г.Л. Пахомов^c

^aИвановский государственный химико-технологический университет, Иваново, РФ

^bНижегородский государственный университет им. Н.И.Лобачевского, РФ

^cИнститут физики микроструктур РАН, Нижний Новгород, РФ

Комплексы субфталоцианина с бором(III) (**1**) активно исследуются в качестве перспективных материалов для органической электроники. При этом особый интерес представляет поиск новых низкомолекулярных акцепторов в проводимостью p-типа. Обычно для повышения электронного сродства макроциклического лиганда используется галогенирование бензольных колец в субфталоцианине (**1b**, **1c**) [1]. Другим подходом, впервые использованном в наших работах [2-4], является гетероатомное замещение атомов углерода в бензольных фрагментах на гетероатомы азота и серы. В докладе сообщается о синтезе, исследовании особенностей геометрического и электронного строения, а также электрохимических и спектральных свойств аналогов субфталоцианина, содержащих вместо бензольных колец р-дефицитные гетероциклы - пиразиновые (**3**) или 1,2,5-халькогенадиазольные фрагменты (**2d,e**).



Показано, что сочетание пиразиновых фрагментов с периферическим галогенированием (**3**, R = Cl) [5], а также аннелирование 1,2,5-тиадиазольных колец (**2d**) [2], придает субпорфиразиновому макроциклу максимальные электроноакцепторные свойства. В докладе также обсуждаются особенности строения и свойств несимметричных аналогов галогензамещенных субфталоцианинов **4** и **5**, сочетающих галогенированные бензольные фрагменты с гетероциклическим аннелированием.

[1] G.L. Pakhomov, V.V.Travkin, P.A. Stuzhin, In: *Recent Advances in Boron-containing Materials* / Edited by M. Aydin, London: IntechOpen, 2019. DOI: 10.5772/intechopen.90292

[2] M. Hamdoush, S. Ivanova, G. Pakhomov, P.A. Stuzhin, *Macroheterocycles*, **2016**, 9, 230-233; G.L. Pakhomov, V.V. Travkin, M. Hamdoush, Y.A. Zhabanov, P.A. Stuzhin, *Macroheterocycles*, **2017**, 10, 548-551.

[3] P.A. Stuzhin, I.A. Skvortsov, Y.A. Zhabanov, et al. *Dyes and Pigments*, **2019**, 162, 888-897.

[4] M. Hamdoush, K.Nikitin, I.A. Skvortsov, N. Somov, et al. *Dyes and Pigments*, **2019**, 107584

[5] I.A. Skvortsov, U.P. Kovkova, Y.A. Zhabanov, et al. *Dyes and Pigments*, **2021**, 185(B), 108944

Благодарности – работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант 17-13-01522).

e-mail: stuzhin@isuct.ru

СИНТЕЗ, СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ ПАЛЛАДИЯ С ОКСАДИТИОЭФИРНЫМИ ЛИГАНДАМИ

Д.С. Суслов, М.В. Быков, М.В. Пахомова, З.Д. Абрамов, А.В. Сучкова

ФГБОУ ВО «ИГУ», Иркутск, РФ

В данной работе представлен синтез серии комплексов палладия с оксадитиоэфирными лигандами состава *транс*-[PdCl₂(μ-L)]₂ и [Pd(acac)(L)]BF₄ (L= RS(CH₂)₂O(CH₂)₂SR, R = Me, Et, ⁿPr, ⁱPr, ⁿBu, ⁱBu, *n*-гексил, бензил). Синтезированные комплексы были охарактеризованы методами ЯМР- и ИК-спектроскопии, элементного анализа, а также методами ESI-MS, PCA и DFT-расчетами. Каталитические системы на основе полученных комплексов проявили активность в полимеризации норборнена.

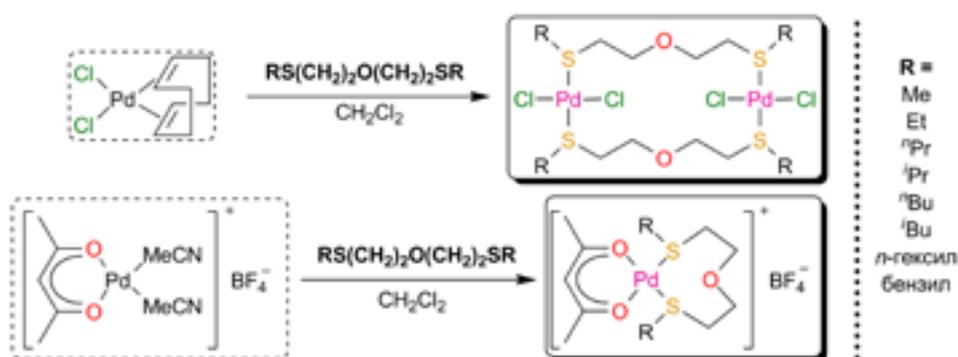


Схема 1. Синтез комплексов состава *транс*-[PdCl₂(μ-L)]₂ и [Pd(acac)(L)]BF₄.

Синтез комплексов осуществлялся по схеме 1. Анализ структур комплексов *транс*-[PdCl₂(μ-ⁿPrS(CH₂)₂O(CH₂)₂SⁿPr)]₂ и [Pd(acac)(ⁿPrS(CH₂)₂O(CH₂)₂SⁿPr)]BF₄ указывает на аксиальное взаимодействие типа М–О, образованное энтодентатной конформацией оксадитиоэфирного (SOS) лиганда. При этом было показано, что дихлоридные комплексы палладия (II) с SOS-лигандами имеют 16-членную биядерную структуру с *транс*-конфигурацией фрагмента S₂PdCl₂. В случае же катионных ацетилацетонатных комплексов палладия — образуются только моноядерные комплексы с *цис*-конфигурацией фрагмента S₂PdO₂. При исследовании комплексов методом ¹H и ¹³C ЯМР показано динамическое связывание SOS-лигандов, согласующееся с присутствием диастереоизомеров (которые различаются ориентацией групп S-R) наряду с *эндо*-дентатным и *экзо*-дентатным формами связывания в растворе. Кроме того, ИК-спектры комплексов указывают на присутствие изомеров и в твердом состоянии. Каталитические системы на основе синтезированных комплексов были протестированы в реакции аддитивной полимеризации норборнена. В присутствии сокатализаторов, таких как Al(*i*Bu)₂Cl и BF₃·OEt₂, комплексы Pd(II) проявляли активность в диапазоне от 10⁵ до 10⁷ г полимера (моль Pd)⁻¹ ч⁻¹, что является редким примером проявления активности подобных комплексов в полимеризации олефинов.

Благодарности – исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-70139 (Acknowledgments: The reported study was funded by RFBR, project number № 20-33-70139)

e-mail: suslov@chem.isu.ru



ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНАЯ СВЯЗЬ В МОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСАХ: ОТ СУПЕРКИСЛОТ ЛЬЮИСА ДО ПНИКТОГЕННЫХ СВЯЗЕЙ

А.Ю. Тимошкин

Институт Химии СПбГУ, Университетская наб. 7/9, 199034, С-Петербург, РФ

В докладе будут представлены результаты экспериментальных исследований (структурные характеристики, термическая устойчивость) и квантово-химических расчётов (электронное строение, термодинамические характеристики) донорно-акцепторных (ДА) комплексов кислот и суперкислот Льюиса на основе элементов 13 группы с перфторированными заместителями [1-5] и галогенидов сурьмы [6-9] с реперными основаниями Льюиса ацетонитрилом (AN) и пиридином (Py). Показано, что для некоторых кислот Льюиса ДА связь Э-N в комплексе с более слабым донором ацетонитрилом короче, чем с более сильным донором пиридином.

На основании квантово-химических расчётов предложены шкалы кислотности Льюиса, основанные на энергии Гиббса диссоциации молекулярных комплексов кислот Льюиса с Py и AN в газовой фазе и неводных растворах.

Показано, что модель ДА взаимодействия применима для описания слабых взаимодействий, таких как пниктогенные связи. Даже в системах с малым переносом заряда именно характеристики молекулярных орбиталей определяют геометрическую ориентацию молекул донора и акцептора друг относительно друга, обеспечивая направленность пниктогенных связей. Таким образом, все типы «невалентных» взаимодействий (галогенная, халькогенная, пниктогенная связи) могут быть объединены в рамках ДА взаимодействия неподелённой пары донора с σ^* орбиталью акцептора.

- [1] F. Kögel, A. Y. Timoshkin, A. Schröder, E. Lork and J. Beckmann, *Chem. Sci.*, **2018**, 9, 8178-8183.
- [2] N.A. Shcherbina, A.V. Pomogaeva, A.S. Lisovenko, I.V. Kazakov, N.Y. Gugin, O.V. Khoroshilova, Y.V. Kondrat'ev and A.Y. Timoshkin, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2020**, 646, 873-881.
- [3] I.V. Kazakov, A.S. Lisovenko, N.A. Shcherbina, I.V. Korniyakov, N.Y. Gugin, Y.V. Kondrat'ev, A.M. Chernysheva, A.S. Zavgorodnii and A.Y. Timoshkin, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2020**, 4442-4449.
- [4] C. Stoian, M. Olaru, T.A. Cucuieț, K.T. Kegyes, A. Sava, A.Y. Timoshkin, C.I. Raț and J. Beckmann, *Chem. Eur. J.*, **2021**, 27, 4327-4331.
- [5] N.A. Shcherbina, I.V. Kazakov, A.V. Pomogaeva, A.S. Lisovenko, M.A. Kryukova, D.A. Doinikov, N.Yu. Gugin, Y.V. Kondrat'ev, and A.Y. Timoshkin, *J. Organomet. Chem.*, **2021**, in press, <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2021.121909>.
- [6] E.I. Davydova, A. Virovets, E. Peresyphkina, A.V. Pomogaeva and A.Y. Timoshkin, *Polyhedron*, **2019**, 158, 97-101.
- [7] Е.И. Давыдова, А.В. Вировец, Е.В. Пересыпкина, А.Ю. Тимошкин, *Изв. АН, Сер. хим.*, **2020**, 69, 84-90.
- [8] Y.V. Prokudina, E.I. Davydova, A. Virovets, B. Stöger, E. Peresyphkina, A.V. Pomogaeva and A.Y. Timoshkin, *Chem. Eur. J.*, **2020**, 26, 16338-16348.
- [9] A.V. Pomogaeva, O.V. Khoroshilova, E.I. Davydova, V.V. Suslonov and A.Y. Timoshkin, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2021**, 647, 687-695.

Благодарности – работа поддержана грантом РФФ 18-13-00196.

e-mail: a.y.timoshkin@spbu.ru

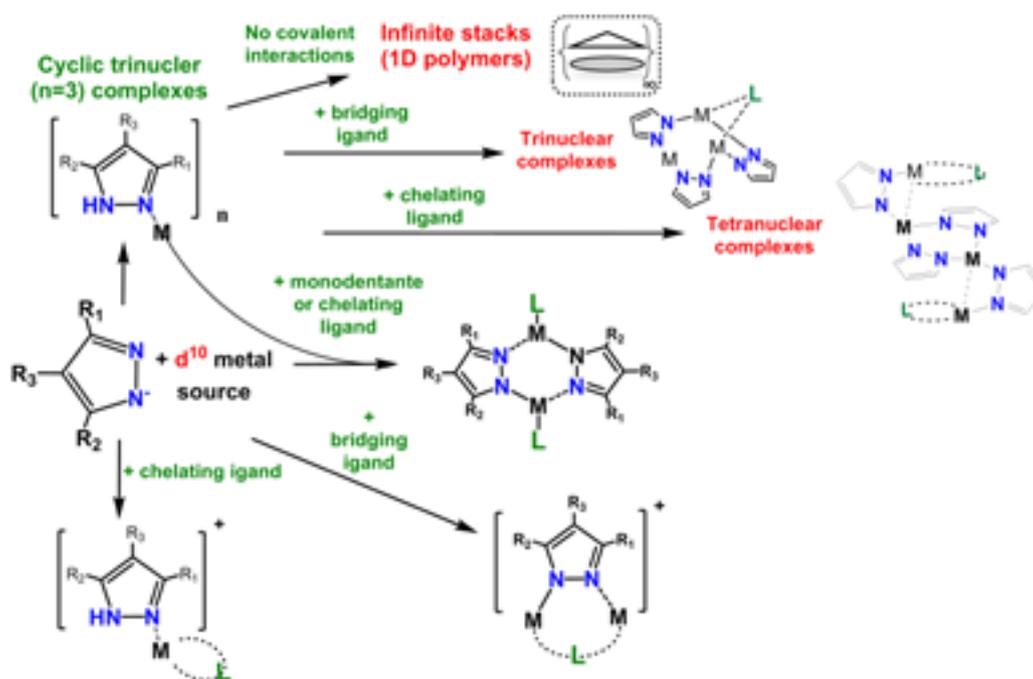
COINAGE METALS PYRAZOLATE ADDUCTS: STRUCTURES AND PROPERTIES

A. Titov, O. Filippov, E. Shubina

A. N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of RAS, 119991, Vavilova st. 28, Moscow, Russia

Pyrazolate complexes of d^{10} metals attracted much interest in the last decade due to their versatile coordination chemistry, luminescent properties and acid-base interactions [1, 2]. Pyrazolate anions can serve as bridging bidentate ligands binding with metals in a different fashion to give complexes of different structures (Scheme 1).

Additional interactions of the metal pyrazolates with donor ligands lead to the formation of complexes of mono-, di-, tri-, tetra- or polynuclear complexes.



Scheme 1. Different paths of group 11 metal pyrazolates formation.

Here we report syntheses, structures and study of luminescent properties with theoretical insight of the group 11 metal pyrazolate adducts. Variation of ligand structure and metal atoms leads to the compounds possible to emit the light in a wide spectral range.

[1] J. Zheng, Z. Lu, K. Wu, G. H. Ning and D. Li, *Chem Rev*, **2020**, *120*, 9675-9742.

[2] A. A. Titov, O. A. Filippov, L. M. Epstein, N. V. Belkova and E. S. Shubina, *Inorg. Chim. Acta*, **2018**, *470*, 22-35.

[3] A. A. Titov, A. F. Smol'yakov and O. A. Filippov, *J. Organomet. Chem.*, **2021**, *942*, 121813.

Acknowledgments - this work was supported by Russian Science Foundation (grant № 20-73-00301)

e-mail: tit@ineos.ac.ru



ГАЛОГЕНИДНЫЕ И ПОЛИГАЛОГЕНИДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ВИСМУТА: СИНТЕЗ И СВОЙСТВА

А.Н. Усольцев

«Институт Неорганической химии им. А.В. Николаева, Новосибирск, РФ»

Для висмута характерно образование галогенидных комплексов с анионами различного состава и строения [1]. Известны примеры как дискретных анионов с ядерностью от 1 до 8, так и анионы полимерного строения. Также для висмута возможно образование и полигалогенидных комплексов [2]. Введение галогена в структуру продукта может значительно влиять на структуру и свойства комплексного соединения. На данный момент есть примеры и гетерометаллических галогенидных комплексов висмута [1]. Важной задачей является систематическое изучение закономерностей образования различных вариантов галогенидных комплексов висмута (Рис. 1) в зависимости от исходных условий реакции.

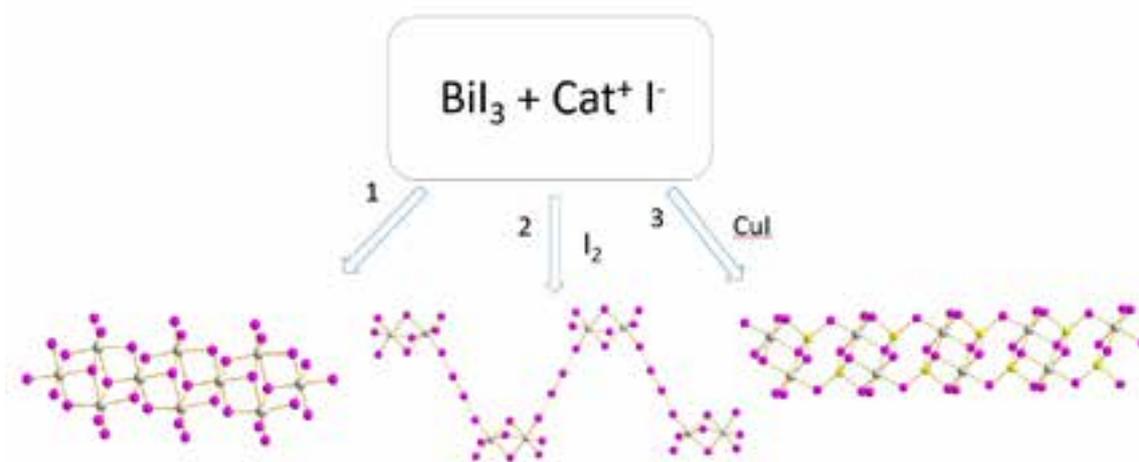


Рис. 1. Схема синтеза галогенидных и полигалогенидных комплексов висмута.

В данной работе обсуждаются особенности селективного синтеза иодидных, полииодидных и гетерометаллических иодидных комплексов с органическими противоионами. Для полученных соединений обсуждается их термическая стабильность и оптические свойства.

[1] S.A. Adonin, M. N. Sokolov, and V. P. Fedin, *Coord. Chem. Rev.*, **2016**, 312, 1–21.

[2] T.A. Shestimerova et. al., *Cryst. Growth Des.* **2018**, 4, 2572–2578.

Благодарности – данная работа была поддержана грантом РНФ (грант № 21-73-00192)

e-mail: usoltsev@niic.nsc.ru



ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ КС ЛАНТАНИДОВ

В.В. Уточникова

МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, РФ

Органические светодиоды (OLED) развиваются все быстрее, становясь успешным коммерческим продуктом. На сегодняшний день среди нерешенных научных проблем в этой области все еще остается создание новых материалов – потенциальных эмиттеров OLED, которые, в частности, могли бы обеспечить лучшую чистоту цвета. Координационные соединения (КС) лантанидов могли бы решить эту проблемы, однако они практически не рассматриваются как конкуренты соединениям других классов, что связано с довольно низкими характеристиками, достигнутыми на сегодняшний день: яркость OLED на основе КС лантанидов редко превышает $\sim 10^2$ кд/м², в то время как для других классов эмиттеров типичными значениями являются $\sim 10^3$ - 10^4 кд/м².

Однако они принципиально отличаются от других классов люминесцирующих соединений. Это приводит как к уникальным возможностям, которые открывает их использование и которые недостижимы при использовании других классов материалов, так и к необходимости внесения существенных изменений в процесс создания и оптимизации OLED, чтобы обеспечить оптимальную работу именно для этого класса соединений.

В докладе на основе данных, полученных в нашей группе, подкрепленных разрозненными литературными данными, будут суммированы особенности комплексов лантанидов как эмиттеров для OLED, в том числе определяющие их потенциальную роль в этой области. Нами выявлены причины более низкоэффективной их электролюминесценции по сравнению с другими классами люминофоров и объяснено исключительное поведение иона иттербия, излучающего в ближней инфракрасной области, который превосходит соединения других классов по интенсивности электролюминесценции.

[1] V.Utochnikova, Lanthanide complexes as OLED emitters, in: Bünzli J.-C.G., Pecharsky V.K. (Eds.), Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, Elsevier, Vol. 59, 2021

Благодарности – РФ (20-73-10053)

e-mail: valentina.utochnikova@gmail.com



КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ ВОССТАНОВЛЕННЫХ ЗАМЕЩЕННЫХ ПОРФИРАЗИНОВ

М.А. Фараонов^а, А.В. Кузьмин^б, Д.В. Конарев^а

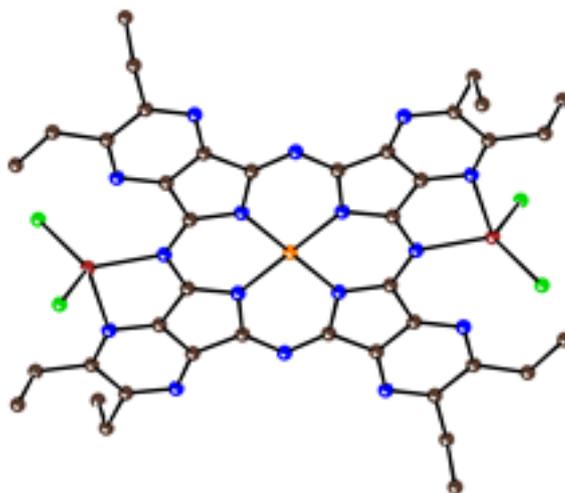
^аИнститут проблем химической физики РАН, Черноголовка, РФ

^бИнститут физики твердого тела РАН, Черноголовка, РФ

Порфирины и их аналоги представляют собой обширный класс макрогетероциклических соединений, которые находят широкое применение в ряде наукоемких областей – при изготовлении светоизлучающих диодов, солнечных ячеек, транзисторов, устройств записи и хранения информации и др. Фталоцианины давно используются как красители и пигменты и производятся в промышленности в больших масштабах.

Восстановление или окисление макроциклов приводит к появлению делокализованного на макроцикле неспаренного электрона. Такие соединения могут обладать рядом интересных свойств (например, металлической проводимостью, гигантским магнетосопротивлением, ферромагнитными взаимодействиями и ферромагнитным упорядочением спинов) [1, 2].

Процессы окисления макрогетероциклов (в частности фталоцианинового цикла) хорошо изучены. Исследования последних лет показывают, что соединения с восстановленными макрогетероциклами, как и окисленные макроциклы, так же могут обладать разнообразными физико-химическими свойствами.



В этой работе нами получена серия кристаллических солей на основе восстановленных замещенных порфиразинов. Установлена кристаллическая структура исследуемых соединений, их оптические и магнитные свойства.

[1] T. Inabe and H. Tajima, *Chem. Rev.*, **2004**, *104*, 5503-5534.

[2] T. Inabe and N. Hanasaki, *Magnetochemistry*, **2017**, *3*, 18.

Благодарности – работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 21-73-10207).

e-mail: maksimfaraonov@yandex.ru, kuzminav@issp.ac.ru, konarev3@yandex.ru



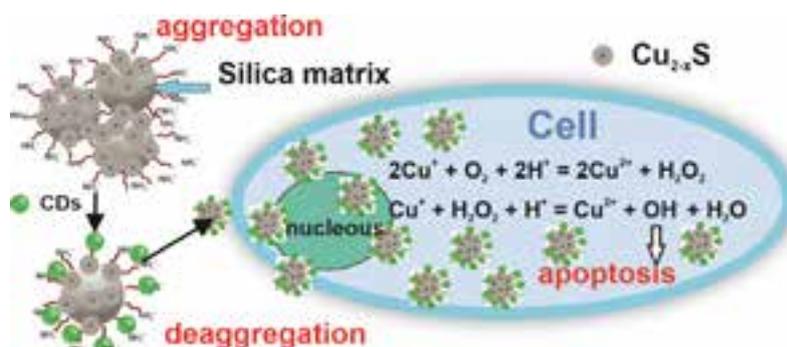
TAILORING OF SILICA NANOARCHITECTURE TO OPTIMIZE $\text{Cu}_{(2-x)}\text{S}$ BASED IMAGE-GUIDED CHEMODYNAMIC THERAPY AGENT

S.V. Fedorenko^a, A. Stepanov^a, O. Bochkova^a, A. Dovjenko^b, R. Zairov^a, A. Mustafina^a

^a*Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry, FRC Kazan Scientific Center of RAS, Russia*

^b*Kazan (Volga region) Federal University, Russia*

The present work introduces various synthetic and post-synthetic modes of co-doping of oleate-oleylamin-stabilized $\text{Cu}_{(2-x)}\text{S}$ cores with red emitting $[\text{Ru}(\text{dipy})_3]^{2+}$ into amino-modified silica nanoparticles (SNs) with the aim to combine chemodynamic therapy (CDT) with cellular uptake and imaging functions. Thereto, the ROS generation by the $\text{Cu}_{(2-x)}\text{S}$ embedded into the SNs was manifested by the spin trap facilitated ESR technique and correlated with such parameters as size of the embedded cores, content and oxidation extent of copper ions. The parameters were varied through the different extent of an oxidative degradation of $\text{Cu}_{(2-x)}\text{S}$ cores by their post-treating with histidine, polyethyleneimine and citrate-stabilized carbon dots (CDs). The treating by CDs was chosen as the optimal post-synthetic modification of the SNs due to combination of CDT with high stability to aggregation of the modified SNs. The cytotoxicity and flow cytometry data of the differently treated composite SNs along with the fluorescence microscopy and confocal images of the incubated by different SNs cell samples highlight the enhanced cell internalization and nuclear localization of the composite SNs treated by the CDs as the factor affecting their cytotoxicity in greater extent than the CDT function.



Acknowledgements – the reported study was funded by RFBR and CNR, project number 20-53-7802.

e-mail: svetlana.fedorenko@yahoo.com



АРОМАТИЧЕСКИЕ И ГЕТЕРОАРОМАТИЧЕСКИЕ АЗАКРАУН-СОЕДИНЕНИЯ: ПРЕИМУЩЕСТВА И НЕДОСТАТКИ ЖЕСТКИХ МАКРОЦИКЛИЧЕСКИХ ЛИГАНДОВ КАК КОМПЛЕКСОНОВ ДЛЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

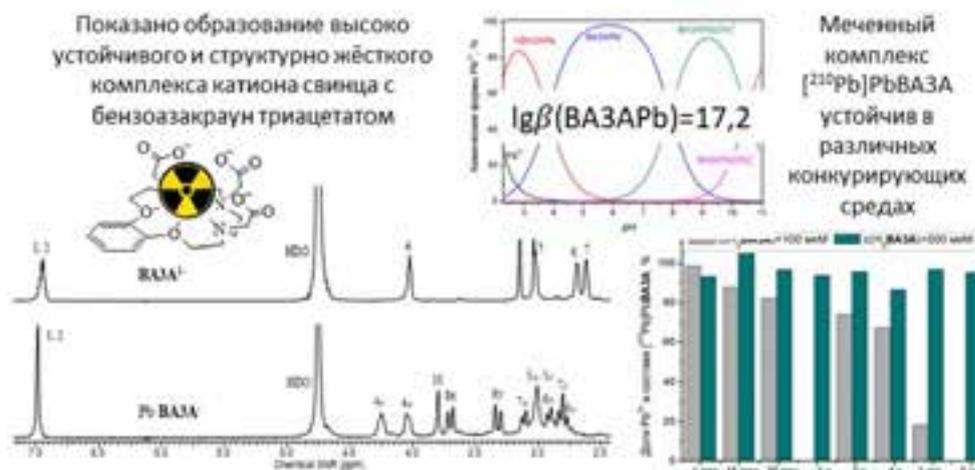
О.А. Федорова,^а А.Д. Зубенко,^а Б.В. Егорова,^б А.В. Пашанов,^а С.Н. Калмыков^б

^аИнститут элементоорганических соединений РАН им. А. Н. Несмеянова, Москва, РФ

^бМосковский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Москва, РФ

Макроциклические полиамины находят применение в таких областях как катализ, аналитическая химия, диагностические и терапевтические радиофармпрепараты в ядерной медицине. Введение ароматического или гетероароматического фрагментов в азамacroциклические соединения приводит к появлению новых особенностей этих соединений в процессах молекулярного распознавания, связывания катионов металла и даже в проявляемой биологической активности. Кроме того, ароматическая платформа может служить местом расположения функциональных групп, используемых для конъюгации макроциклических лигандов с функциональными и биологическими молекулами.

Представленные в данной работе макроциклические полиамины получены доступными и эффективными методами с хорошими выходами и с использованием простых процедур очистки. Полученные лиганды демонстрируют подходящие для практического использования характеристики комплексообразования. Например, лиганды образуют с катионами тяжелых металлов комплексы высокой стабильности, процесс комплексообразования характеризуется высокой скоростью в водных растворах. При связывании радионуклидов синтезированные лиганды показали устойчивость к радиации, а эксперименты *in vitro* и *in vivo* продемонстрировали перспективность лигандов для их применения для биомедицинских целей.



Благодарности – исследования выполнены при финансовой поддержке РФФ 17-73-30036.

e-mail: fedorova@ineos.ac.ru

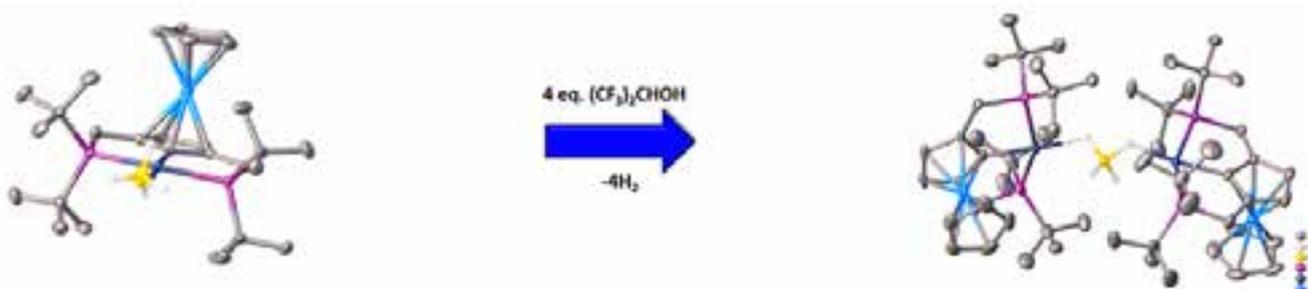
STRUCTURE, REACTIVITY, AND INTERMOLECULAR INTERACTIONS OF TRANSITION METAL TETRAHYDROBORATE COMPLEXES

O.Filippov, E. Shubina*, E.Gutsul, N. Belkova, I.Golub

*A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of Russian Academy of Sciences,
Moscow, Russian Federation*

Transition metal borohydride complexes possess many valuable properties and useful applications. They are well known as selective reducing agents, building blocks for the synthesis of new organometallic derivatives, precursors for the production of borides, hydrides, and other inorganic materials, and as hydrogenation catalysts. The question of the coordination of the BH_4^- ligand and the criteria for its determination remains one of the “damned questions” of the chemistry of metal tetrahydroborates. In this work, we inspect the known structures of tetrahydroborate *d*-block metal complexes and their spectral properties obtained experimentally along with DFT calculations of metal tetrahydroborates to elaborate a criterion for $\kappa^{1-2}\text{-BH}_4^-$ complexes demarcation.

The non-covalent intra- and intermolecular interactions (e.g. (di)hydrogen bonds) are known to have a great impact on the reactivity of boron hydrides in reactions with proton transfer and hydrogen evolution [1]. The presence of several types of hydride ligands (MH , BH^{term} , BH^{br}) leads to a variety of mono-, bi-, and trifurcate dihydrogen bonded complexes, only a few of which are the proton transfer reaction intermediates [2-6]. Herein we present a comprehensive investigation on the reactivity of $[\text{BH}_4]^-$ and transition metals (Cu, Ru, Pd) tetrahydroborate and hydrido-tetrahydroborate complexes in the presence of alcohols by variable-temperature IR, UV-vis, and NMR spectroscopies in combination with DFT calculations. Peculiarities of the tetrahydroborate complexes' formation will be discussed. The nature of transition metal in the borohydride complexes determines the overall mechanism of activation of the borohydride fragment.



References:

- [1] N. Belkova, L.Epstein, O.Filippov, E. Shubina *Chem. Rev.*, **2016**, 116, 8545-8587
- [2] I.Golub, O.Filippov, N.Belkova, L.Epstein, A.Rossin, M.Peruzzini, E.Shubina *Dalton Trans.* **2016**, 45, 9127
- [3] N. Belkova, I. Golub, E.Gutsul, K.Lyssenko, A.Peregudov, V. Makhaev, O. Filippov, L. M. Epstein, A. Rossin, M. Peruzzini, E. Shubina *Crystals* **2017**, 7, 318
- [4] I.Golub, O. Filippov, N. Belkova, E.Gutsul, L.Epstein, A.Rossin, M.Peruzzini, E.Shubina, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2017**, 4673–4682.
- [5] S. V. Safronov, E. S. Osipova, Y. V. Nelyubina, O. A. Filippov, I. G. Barakovskaya, N. V. Belkova, E. S. Shubina, *Molecules* **2020**, 25, 2236
- [6] S. V. Safronov, E. I. Gutsul, I. E. Golub, F. M. Dolgushin, Y. V. Nelyubina, O. A. Filippov, L. M. Epstein, A. S. Peregudov, N. V. Belkova, E. S. Shubina *Dalton Trans.*, **2019**, 48, 12720 – 12729.

Acknowledgments – this work have been financially supported by RFBR project № 19-03-00524 and CNR–RFBR project №18-53-7818

e-mail: shu@ineos.ac.ru



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНО-ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ТОПОЛОГИИ ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ В КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЯХ

Г.К. Фукин, А.В. Черкасов, Е.В. Баранов, Р.В. Румянцев

Институт металлоорганической химии РАН им. Г.А. Разуваева, Нижний Новгород, РФ

Сложности в получении кристаллов высокого качества для проведения прецизионных рентгеноструктурных исследований привели к разработке и использованию для этих целей экспериментально-теоретических подходов. Первоначальником экспериментально-теоретических методов исследования распределения электронной плотности является молекулярный инвариом (инвариантный атом, асферический атомный фактор рассеяния) [1]. Этот подход отлично зарекомендовал себя при выявлении взаимосвязи строения с физико-химическими свойствами для органических и неорганических солей, а также радикалов [4–7]. В отличие от органических и неорганических соединений, металлоорганические и координационные соединения имеют относительно «мягкую» координационную сферу. Другими словами, одни и те же атомы металла в одном в одном и том же координационном окружении, но в разных комплексах могут иметь разные геометрические характеристики координационной сферы. В результате инвариомы одного и того же атома металла, а также атомов его координационного окружения в каждом конкретном случае будут разными. Поэтому в настоящей работе для исследования экспериментально-теоретической топологии электронной плотности в координационных и металлоорганических соединениях мы применяем асферический молекулярный рассеивающий фактор (молекулярный инвариом) и асферический рассеивающий фактор независимой области ячейки (кристаллический инвариом).

- [1] B. Dittrich, T. Koritsnszky, P. Luger, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2004, V. 43, P. 2718.
- [2] Y.V. Nelyubina, A.A. Korlyukov, K.A. Lyssenko, *Chem. Eur. J.*, 2014, V. 20, № 23, P. 6978.
- [3] Y.V. Nelyubina, K.A. Lyssenko, *Chem. Eur. J.*, 2015, V. 21, № 27, P. 9733.
- [4] Y.V. Nelyubina, A.A. Korlyukov, K.A. Lyssenko et al., *Inorg. Chem.*, 2017, V. 56, № 8, P. 4688.
- [5] Y.V. Nelyubina, I. V. Ananyev, V. V. Novikov et al., *RSC Adv*, 2016, V. 6, № 94, P. 91694.

Благодарности – работа поддержана РФФ 21-13-00336

e-mail: gera@iomc.ras.ru, ach@iomc.ras.ru, bar@iomc.ras.ru, ronamrum@iomc.ras.ru

НОВЫЕ ФОСФОНОВЫЕ КИСЛОТЫ КАК КОМПОНЕНТЫ РАДИОФАРМПРЕПАРАТОВ ^{68}Ga

Г.С. Цебрикова^a, В.Е. Баулин^{a,b}, В.В. Рагулин^b, В.П. Соловьев^a, Ю.А. Митрофанов^c, А.А. Ларенков^c, А.О. Малышева^c, О.Е. Клементьева^c, Г.Е. Кодина^c, А.Ю. Цивадзе^a

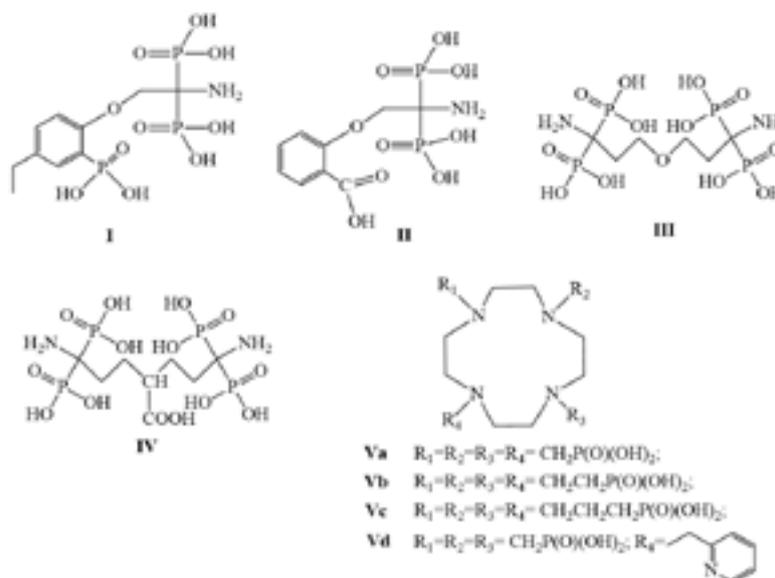
^aИнститут физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, РФ

^bИнститут физиологически активных веществ РАН, Черноголовка, РФ

^cФГБУ ГНЦ ФМБЦ им. А.И. Бурназяна ФМБА России, Москва, РФ

Современные РФП представляют собой комплексные соединения иона радиометалла с органическим лигандом. Органический лиганд селективно связывает ион радионуклида и обеспечивает его накопление в исследуемом органе. Фосфоновые кислоты обладают высоким сродством к костному матриксу и являются перспективными соединениями для создания остеотропных РФП. Одним из наиболее перспективных диагностических радионуклидов является ^{68}Ga .

В настоящей работе получены фосфоновые кислоты **I-V**, в состав которых входят хорошо известные координирующие фрагменты – 2-оксифенилфосфоновой кислоты (**I**), салициловой кислоты (**II**), амидифосфоновых кислот (**III-IV**) и циклена (**V**). Изучено комплексообразование полученных соединений со стабильным катионом Ga^{3+} методами ЯМР ^1H , ^{13}C и ^{31}P . Методом потенциометрического титрования определены константы протонирования кислот **I-IV** и **Va** и константы устойчивости их комплексов с Ga^{3+} . Методом радио-ТСХ исследовано взаимодействие полученных кислот с ^{68}Ga . На основании предварительного изучения характера биологического распределения *in vivo* методом прямой радиометрии обнаружено, что комплексы $^{68}\text{Ga-III}$, $^{68}\text{Ga-IV}$, $^{68}\text{Ga-Va}$, $^{68}\text{Ga-Vd}$ накапливаются в костной ткани и в местах костных переломов – моделях онкологических патологий. Комплекс $^{68}\text{Ga-II}$ может быть использован для визуализации воспалений.



Благодарности – работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 19-03-00262). Синтез фосфоновых кислот осуществлен за счет средств РНФ (грант № 19-13-00294).

e-mail: tsebrikova@yandex.ru



ДИЗАЙН, СТРОЕНИЕ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ КАРБОКСИЛАТОВ МЕТАЛЛОВ — ПРЕКУРСОРОВ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ.

Д.М. Цымбаренко, Д. Гребенюк, М. Кендин, Р. Гашигуллин, А. Шевченко,
А. Аносов, Р. Нигаард, И. Мартынова

МГУ имени М.В.Ломоносова, Москва, РФ

Координационные соединения металлов с карбоксилат-анионами представляют большой класс объектов координационной химии: пористые координационные полимеры (металл-органические каркасы), катализаторы, молекулярные магнетики и люминесцентные материалы — наиболее активно развиваемые направления исследования карбоксилатных комплексов. Отдельная область применения координационных соединений — синтез неорганических функциональных материалов путем термоллиза или пирогидролиза соединений металлов (прекурсоров).

В докладе рассматриваются подходы к созданию универсальных прекурсоров щелочно-земельных, редкоземельных и 3d-металлов на основе карбоксилатов металлов и их разнолигандных комплексов. Задача дизайна координационных соединений заключается в выборе анионных и нейтральных лигандов, обеспечивающих молекулярный тип кристаллической структуры соединений и отсутствие сильных межмолекулярных взаимодействий, а также невысокую термическую устойчивость.

С использованием методов рентгеноструктурного анализа, полного рентгеновского рассеяния, электро-спрей масс-спектрометрии и квантово-химического моделирования изучено строение соединений и их превращения в растворе. Выделены промежуточные продукты гидролиза и изучено их строение.

Разработанные соединения использованы для получения тонких пленок неорганических материалов различных классов: мультиферроиков (LnFeO_3), материалов с переходом металл-изолятор (LnNiO_3), фотокатализаторов (ZnO:Co, Mn), высокотемпературных сверхпроводников ($\text{TlBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_n$) и материалов с ап-конверсионной люминесценцией (NaLnF_4).

Благодарности – работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№ 20-33-70096 и №17-29-10035)

e-mail: tsymbarenko@gmail.com



МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ ПЕРФТОРИРОВАННЫХ ДИКАРБОКСИЛАТНЫХ ЛИГАНДОВ

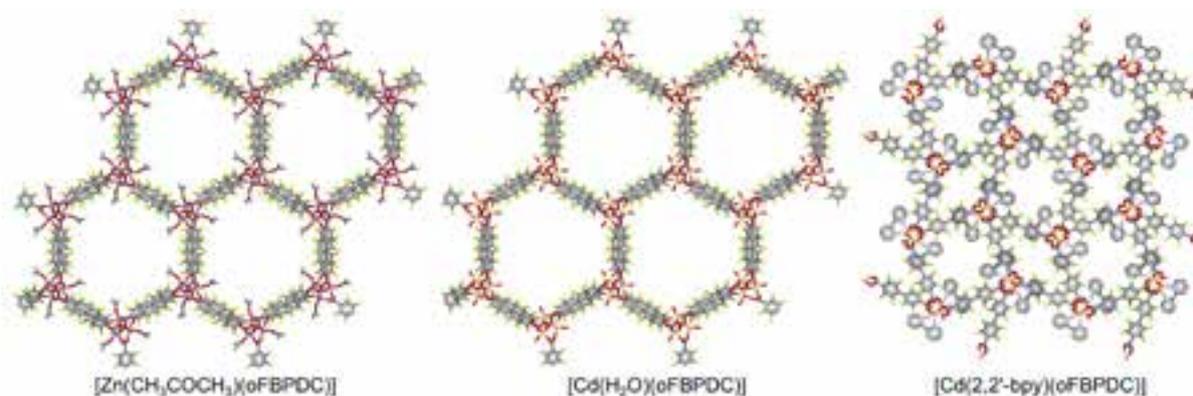
А.М. Чеплакова^а, В.С. Гусаров^б, В.П. Федин^а

^аИнститут неорганической химии им. А.В. Николаева, Новосибирск, РФ

^бНовосибирский государственный университет, РФ

Металл-органические координационные полимеры (МОКП), образованные катионами металла и мостиковыми органическими лигандами, представляют собой новый класс функциональных материалов, перспективных в гетерогенном катализе, для хранения газов и их разделения, в качестве люминесцентных сенсоров. Предполагается, что наличие атомов фтора в мостиковом органическом лиганде существенным образом повлияет на адсорбционные и фотолюминесцентные свойства МОКП. Целью настоящей работы является получение, установление строения и изучение свойств новых координационных соединений, содержащих анионы октафторбифенил-4,4'-дикарбоновой кислоты $H_2oFBPDC$.

Был получен ряд координационных соединений Zn, Cd и мостикового лиганда $oFBPDC^{2-}$ цепочечного, слоистого и каркасного полимерного строения. Синтезы проводились в спиртах, ацетоне, нитрилах при умеренном нагревании. Так, $[Zn(CH_3COCH_3)(oFBPDC)] \cdot xCH_3COCH_3$ и $[Cd(H_2O)(oFBPDC)] \cdot yC_2H_5OH$ имеют в своей кристаллической упаковке каналы шестиугольной формы размером $\sim 18-20 \text{ \AA}$ и удельные площади поверхности 262 и 760 m^2/g . Эти вещества проявляют высокую селективность адсорбции паров бензола по отношению к циклогексану. В случае использования других растворителей образуются МОКП преимущественно цепочечного и слоистого строения, которые при извлечении из реакционной смеси претерпевают превращение в другие фазы или аморфизуются. При добавлении дополнительного лиганда 2,2'-бипиридина образуется каркасный МОКП $[Cd(2,2'-bpy)(oFBPDC)]$, являющийся микропористым адсорбентом с удельной площадью поверхности 271 m^2/g и объемом пор – 0,115 cm^3/g . Это вещество показало довольно высокие факторы селективности адсорбции в бинарных газовых смесях C_2H_2/CH_4 и C_2H_2/CO_2 при температуре 0 и 25 $^\circ C$. По предварительным данным, комплексы проявляют эмиссию в фиолетовой области, возникающую за счет внутрелигандных переходов.



Благодарности – работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Новосибирской области в рамках научного проекта №20-43-540004.

e-mail: cheplakova@niic.nsc.ru



БИМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ХРОМ-ЛАНТАНОИДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ С N,O-ДОНОРНЫМИ ЛИГАНДАМИ: СИНТЕЗ И СВОЙСТВА

Т.Г. Черкасова, Е. Черкасова

Кузбасский государственный технический университет им. Т.Ф. Горбачева, Россия

Применение гетерометаллических разнолигандных комплексов в качестве прекурсоров для получения полифункциональных материалов и нанокomпозитов предполагает изучение условий их синтеза, строения и физико-химических свойств [1,2].

Получены и исследованы гекса(изотиоцианато)хроматные(III) комплексы всего ряда лантаноидов(III) с N,O-донорными нейтральными органическими лигандами: диметилсульфоксидом (DMSO), диметилформамидом (DMFA), ϵ -капролактамом (ϵ -Cpl), никотиновой кислотой (Hnic). При pH, близких к нейтральному, получены двойные комплексные соли (ДКС) прямым методом из водных растворов $K_3[Cr(NCS)_6]$ и солей лантаноидов при добавлении DMSO, DMFA или водных растворов ϵ -Cpl и Hnic. Методом ИКС установлен способ координации органических молекул, роданидные группы изотиоцианатные. PCA показал, что структуры всех соединений относятся к островному типу и включают комплексные катионы лантаноидов с органическими лигандами и анионы $[Cr(NCS)_6]^{3-}$, связанные между собой кулоновскими силами и водородными связями. Кристаллические структуры ДКС с ϵ -Cpl различны в ряду лантаноидов: для комплексов лантаноидов цериевой группы реализуется триклинная сингония, для иттриевой-моноклинная, комплекс европия кристаллизуется как в тетрагональной, так и триклинной сингониях. Кристаллическая структура ДКС с DMSO и Hnic одинакова для каждого ряда лантаноидов: триклинная ($P-1$) и моноклинная ($P2_1/n$) соответственно.

Кривые нагревания в инертной атмосфере и на воздухе комплексов разных лантаноидов имеют однотипный характер для ДКС каждого ряда. Соединения не плавятся, при нагревании вначале происходит разложение катионных частей комплексов с отщеплением органических молекул и воды (ДКС с Hnic), одновременно с этими процессами при температурах выше 250°C начинается разрушение анионов. Разложение веществ практически завершается до 600°C. При нагревании соединений до определенных температур происходит обратимое изменение окраски ДКС из бледно-сиреневой в темно-зеленую. Продукты разложения на воздухе при 1000°C – это смеси Ln_2O_3 и Cr_2O_3 или $LnCrO_3$.

Изучены растворимость, магнитные характеристики, электронные спектры ДКС, а также возможность получения обратимых термохромных материалов в виде термочувствительных красок, тонких термохромных пленок и прессования образцов в полимерные матрицы.

[1] S. I. Pechenyuk, D. R. Domonov, *J. Struct. Chem.*, **2011**, 52, 419-435.

[2] Yu. D. Tretyakov, *Rus.Chem.Rev.*, **2004**, 73, 831-846.

Благодарности – сотрудникам ИНХ СО РАН Подберезской Н.В., Вировцу А.В., Пересыпкиной Е.В., Первухиной Н.В., Куратъевой Н.В. и НИОХ СО РАН Багрянской И.Ю.

e-mail:ctg.htnv@kuzstu.ru



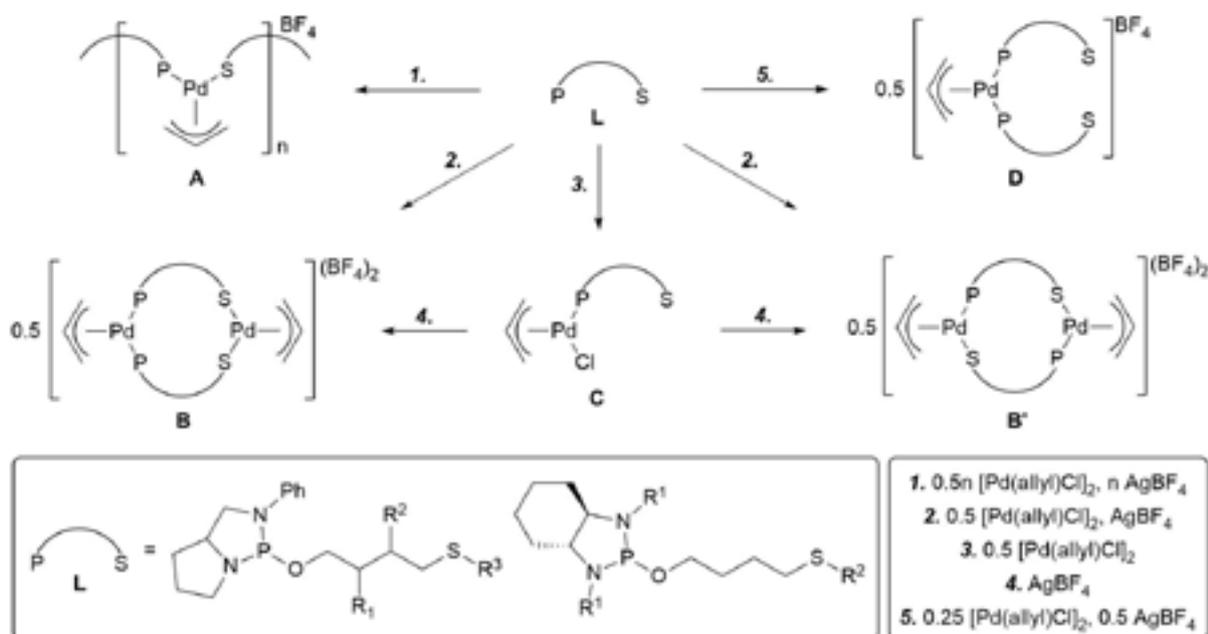
КООРДИНАЦИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ МОСТИКОВЫХ *P,S*-БИДЕНТАТНЫХ ДИАМИДОФОСФИТОВ

И.В. Чуцелкин, В. Гаврилов, И. Фирсин, С. Жеглов, В. Трунина

РГУ имени С.А. Есенина, Рязань, РФ

При взаимодействии новых *P,S*-бидентатных диамидофосфитов **L** с $[\text{Pd}(\text{allyl})\text{Cl}]_2$ в присутствии AgBF_4 (соотношение $\text{L} / \text{Pd} = 1 / 1$) получен полиядерный комплекс (**A**), а также катионные димерные комплексы «голова к голове» (**B**) и «голова к хвосту» (**B'**). Соединения типа **A**, **B** и **B'** являются первыми катионными аллильными комплексами, в которых *P,S*-бидентатные лиганды выполняют мостиковую функцию. Показано, что общими интермедиатами при образовании частиц **B** и **B'** являются нейтральные комплексы **C**.

При взаимодействии лигандов **L** с $[\text{Pd}(\text{allyl})\text{Cl}]_2$ в присутствии AgBF_4 (соотношение $\text{L} / \text{Pd} = 2 / 1$) образуются катионные комплексы **D**, в которых два диамидофосфита **L** выступают в качестве *P*-монодентатных лигандов.



Благодарности – работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 19-13-00197).

e-mail: i.chuchelkin@365.rsu.edu.ru



ЭЛЕКТРОХИМИЯ КОМПЛЕКСОВ ЖЕЛЕЗА(II) С N-ГЕТЕРОЦИКЛАМИ, ОБЛАДАЮЩИХ СПИН-КРОССОВЕРОМ

О.Г. Шакирова

ФГБОУ ВО «Комсомольский-на-Амуре государственный университет»,
 Комсомольск-на-Амуре, РФ, e-mail: Shakirova_Olga@mail.ru
 Институт неорганической химии им. Николаева СО РАН, Новосибирск, РФ

Электрохимию комплексов, обладающих спин-кроссовером (SCO), начали изучать лишь в последнее десятилетие и, оказалось, что они обладают достаточно большим значением коэффициента Зеебека S_e ($\sim 2 \text{ мВ}\cdot\text{К}^{-1}$, т.е. примерно в 5-10 раз выше, чем у термоэлектрических материалов на основе полупроводников), что делает их весьма перспективными материалами – кандидатами для применения в качестве термо-электрохимических ячеек (TECs). При SCO изменяются все основные молекулярные параметры соединения – расстояния металл–лиганд, валентные углы, структура электронных уровней, колебательные частоты, потому что спин-кроссовер – это сложное явление, которое не определяется перестройкой только электронной системы, а является также фазовым переходом. Следовательно, при помощи химического дизайна соединений можно добиться увеличения термо-электрохимического показателя качества TECs. Для исследования выбраны октаэдрические ионные комплексы Fe(II) с N-гетероциклами (в частности, с 4-амино-1,2,4-триазолом (NH_2trz) и трис(пиразол-1-ил)метаном ($\text{HC}(\text{pz})_3$) и с различными внешнесферными анионами), обладающие спин-кроссовером $^1A_1 \leftrightarrow ^5T_2$, из-за их достаточно высокой термической стабильности и обратимости окислительно-восстановительной реакции.

На рисунке 1 представлена циклическая вольтамперограмма на платиновом электроде водных растворов комплексов $[\text{Fe}(\text{HC}(\text{pz})_3)_2]\text{I}_2$ и $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{I}_2$ в среде $0,1\text{M KNO}_3 + 0,1\text{M HCl}$ при скорости развертки – 10 мВ/с . Рисунок 2 демонстрирует температурную зависимость диэлектрической проницаемости (ϵ') поликристаллического соединения $[\text{Fe}(\text{HC}(\text{pz})_3)_2](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ на частоте $0,1 \text{ Гц}$; наблюдается изменение наклона кривой в области T_{SCO} и гистерезис (разница хода кривых при нагреве/охлаждении).

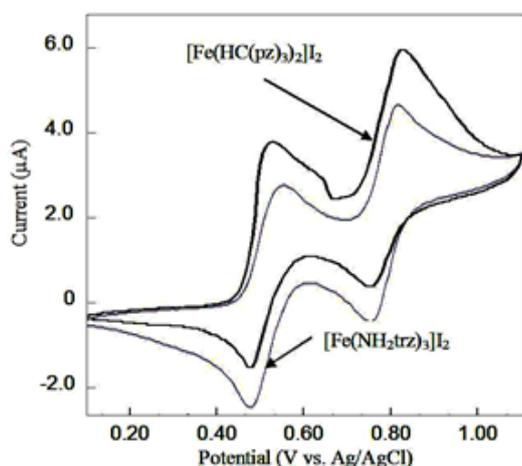


Рис. 1

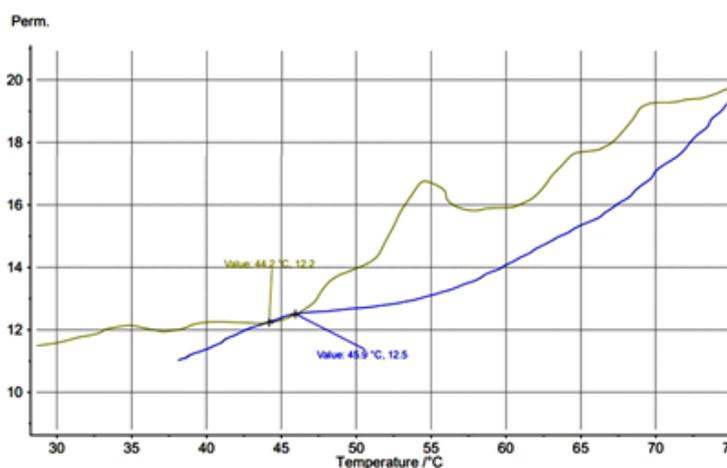


Рис. 2

Рост ϵ' свидетельствует о повышении ионной проводимости путем манипулирования электрохимической запрещенной зоной, которая является функцией молекулярной связи Fe–N, длина которой зависит от спинового состояния. Молекулярные искажения, возникающие из-за перехода из низкоспинового в высокоспиновое состояние при нагреве, в свою очередь, приводят к увеличению S_e .

Благодарности – исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-63-46026) и грант ХК 45с/2021.

APPROACHES TO THE PREPARATION OF PH-SENSORS BASED ON PHOSPHORESCENCE LIFETIME MEASUREMENTS IN ORTHOMETALATED IRIDIUM COMPLEXES

J.R. Shakirova, V. Baigildin, A. Koblova, S. Tunik

Saint-Petersburg State University, Saint-Petersburg, RF

Luminescent lifetime imaging microscopy (PLIM) nowadays becomes a powerful instrument for the studies of different intracellular processes and in this context phosphorescent transition-metal complexes are prospective candidates for biological applications, especially as sensors onto different types of intracellular parameters such as for example pH values [1].

Herein we present the synthesis of phosphorescent iridium(III) complexes with emission lifetime response to pH value in the physiologically important range as potential probes for *in vitro* experiments in PLIM mode. To avoid interaction of probe with intracellular biological environment and molecular oxygen, we used two approaches: i.) synthesis of a biocompatible water-soluble PVF-PVP copolymer and its covalent conjugation to iridium complex; ii.) insertion into the structure of N[^]C-ligands of oligo(ethylenglycol) chains (Figure 1).

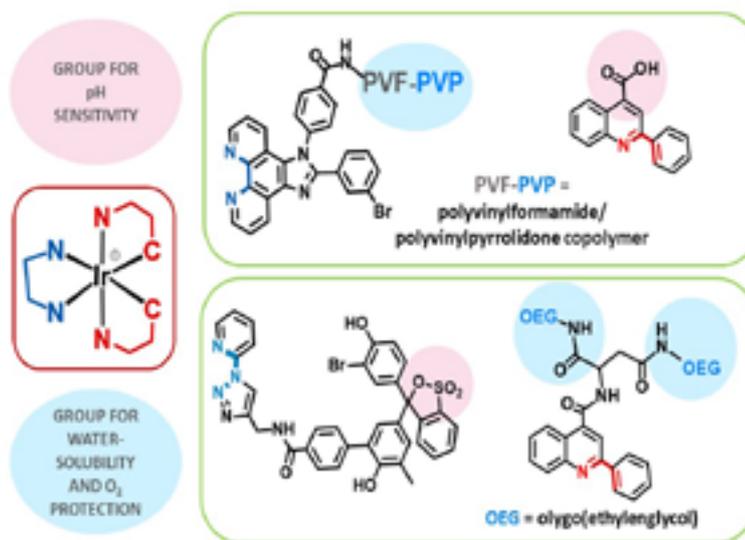


Figure 1. Schematic representation of pH-sensitive phosphorescent Ir(III) complexes.

Sensitivity of complexes to pH was achieved in two ways: i.) by the insertion into the N[^]C-ligands of the carboxylic group with corresponding pK_a value; ii.) by using N[^]N-ligand bearing pH-sensitive chromophore that causes quenching of phosphorescence by FRET mechanism in the appropriate pH range. Cell-permeability and cytotoxicity of the obtained conjugates were studied, and the most prospective probes were tested in lifetime imaging of intracellular pH.

[1] X. Zhen, R. Qu, W. Chen, W. Wu, X. Jiang, *Biomater. Sci.*, **2021**, *9*, 285–300

Acknowledgements – the authors greatly appreciate financial support of RSF grant 19-13-00132. The work was carried out using equipment of the Research park of St. Petersburg State University (Centres for Magnetic Resonance, for Optical and Laser Materials Research, for Chemical Analysis and Materials Research, for X-ray Diffraction Studies, and Computing Center).

e-mail: y.r.shakirova@spbu.ru, alla0611@yandex.ru, sir.vadim21-07@yandex.ru, sergey.tunik@spbu.ru



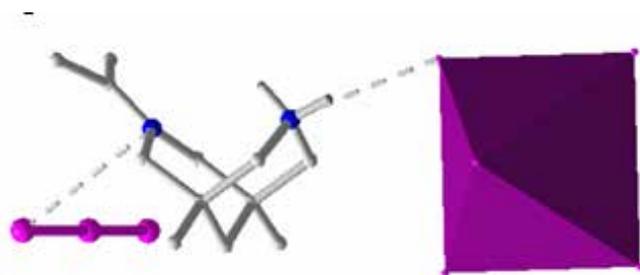
ИОДО- И ПОЛИИОДОВИСМУТАТЫ БИСПИДИНОВ: НОВЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ СТАБИЛИЗАЦИИ ИНТЕРМЕДИАТОВ В СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ АНСАМБЛЯХ

Т.А. Шестимерова^a, С. Верженюк^a, А. Медведько^b, С. Вацадзе^{a,b}, А. Шевельков^a

^aХимический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва

^bИОНХ РАН им. А. С. Курнакова, Москва

Химия гибридных галогенметаллатов весьма популярна, благодаря широкому спектру физических свойств и большому структурному разнообразию. Анионная подструктура подобных соединений представлена галогенметаллат анионами различной размерности: от 0D до 3D, чаще всего построенных из октаэдров MX_6 (M – металл, чаще, Pb, Bi, Sn, X = Cl, Br, I), противоионами являются органические амины. Из-за лабильности галогенидных лигандов всегда сложно предсказать продукты синтеза, рассматривают влияние разных факторов: температуры, соотношения реагентов, растворителя, но в первую очередь природы катиона. Известно, что в сильно кислых растворах чаще образуются галогенметаллат анионы низкой размерности, а формирование структуры происходит непосредственно при кристаллизации из раствора за счет формирования множественных слабых взаимодействий типа N-H...X, O-H...X. В свою очередь мы исследовали влияние природы катиона на формирование структуры йодовисмутатов, рассматривая крупные органические катионы с различными связывающими центрами.



Две аминогруппы биспидинов с одной стороны способны координировать катионы d-металлов, образуя крупные катионы, с другой стороны, захватывая молекулу воды, остаются связывающими центрами. При работе в водных растворах йодоводородной кислоты 1,5-диметил-9-оксобиспидина (A1) формируются соединения с анионом $\text{Bi}_2\text{I}_{10}^{4-}$, при этом на некоторое время стабилизируется 6-водный комплекс с гем-диолом, который на воздухе быстро выбрасывает “лишнюю воду”, превращаясь в 2-водный йодо-

висмутат 1,5-диметил-9-оксобиспидиния $(\text{A1H}_2 \cdot \text{H}_2\text{O})\text{Bi}_2\text{I}_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Аналогичный биядерный анион $\text{Bi}_2\text{I}_{10}^{4-}$ в схожих условиях формируется в гидратах 1,5-диметил-биспидина (A2) не стабильного $(\text{A2H}_2\text{H}_2\text{O})\text{Bi}_2\text{I}_{10} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и устойчивого $(\text{A2H}_2 \cdot \text{H}_2\text{O})\text{Bi}_2\text{I}_{10} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Появление в растворе йода, приводит к преобразованию аниона в $\{\text{I}_2 \cdots \text{Bi}_2\text{I}_{10} - \text{I}_2^{4-}\}$ с необычайно коротким расстоянием в 3.07 Å между атомом йода висмутат аниона и “молекулой” йода, вытесняющей три из четырех молекул воды из структуры с образованием $(\text{A2H}_2 \cdot \text{H}_2\text{O})\text{Bi}_2\text{I}_{10}(\text{I}_2)_2$. В свою очередь использование в синтезе ацетона в качестве растворителя приводит к замыканию цикла молекулой ацетона и превращению молекулы A2 в 2,2,5,7-тетраметил-1,3-диазоадамтан (A3) в структуре йодовисмутата $(\text{A3H})_3\text{Bi}_2\text{I}_9 \cdot (\text{CH}_3)_2\text{CO}$. В смешанном водном растворе полного замыкания цикла не происходит, а присутствие и йода, и ацетона формируются полийодовисмутат промежуточного продукта конденсации A2 с ацетоном $(\text{A4})_2\text{BiI}_6\text{I}_3$.

Благодарности – работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 20-03-00280

e-mail: shestimerova@inorg.chem.msu.ru



ВОДОРАСТВОРИМЫЕ ОКТАЭДРИЧЕСКИЕ КЛАСТЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ МОЛИБДЕНА КАК ПОТЕНЦИАЛЬНЫЕ АГЕНТЫ ДЛЯ РЕНТГЕН-ИНДУЦИРОВАННОЙ ФОТОДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕРАПИИ

М.А. Шестопапов^а, Т.Н. Позмогова^{а,б}

^аИнститут неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, РФ

^бНовосибирский государственный университет, Новосибирск, РФ

Октаэдрические кластерные комплексы молибдена ($\text{Mo}_6\text{X}_8\text{L}_6$, X – галоген, L – органический или неорганический терминальный лиганд) являются фотоактивными многофункциональными молекулами, имеющими высокий потенциал для медицинских применений. При возбуждении светом данные комплексы проявляют яркую фосфоресценцию в ближнем ИК-диапазоне, а также позволяют генерировать активные формы кислорода (АФК), в том числе синглетный кислород $^1\text{O}_2$ ($^1\Delta_g$). Преднамеренный выбор лигандов позволяет оптимизировать свойства в соответствии с предполагаемой функцией. Например, комплексы, содержащие кластерное ядро $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}^{4+}$, возбуждаются светом с длиной волны до 550 нм, а также обладают высокими квантовыми выходами фосфоресценции и генерации $^1\text{O}_2$ ($^1\Delta_g$), что хорошо подходит для применения таких соединений в качестве добавок при создании материалов, обладающих способностью фотоинактивации бактерий, вирусов и грибов.

Однако для использования в классической фотодинамической терапии (PDT) данный диапазон возбуждения недостаточен ввиду его низкой проникающей способности в ткани. Сравнительно недавно было показано, что такие комплексы демонстрируют рентгенолюминесценцию, а также способны генерировать $^1\text{O}_2$ ($^1\Delta_g$) при таком типе возбуждения. Данное открытие позволило рассматривать представленный класс соединений в качестве потенциальных агентов в новом методе PDT, называемом рентген-индуцированной фотодинамической терапией (X-PDT). Основная идея создания агентов для такой терапии основана на комбинации сцинтилляционных наночастиц и обычных фотосенсибилизаторов. Кластерные комплексы $\text{Mo}_6\text{X}_8\text{L}_6$ выгодно отличаются от предложенных ранее архитектур, поскольку сочетают в себе как сцинтиллятор, так и сенсибилизатор, тем самым значительно упрощают конструкцию агента за счет исключения потерь энергии при её передаче от сцинтиллирующих наночастиц к окружающим фотосенсибилизаторам, имеющимся в исходной системе.

Одной из проблем использования комплексов $\text{Mo}_6\text{X}_8\text{L}_6$ в биологических средах является их плохая растворимость в воде. В данном ключе использование терминальных лигандов, несущих гидрофильные фрагменты, кажется привлекательным, поскольку такие функциональные группы должны улучшить растворимость соединений в биологических средах.

В результате данной работы нами была получена серия водорастворимых кластерных комплексов. Полученные соединения были детально охарактеризованы с точки зрения их фото- и рентгенолюминесценции, продуцирования синглетного кислорода, а также было проведено всестороннее исследование активности комплексов *in vivo* и *in vitro*, что дало многообещающие результаты при их рассмотрении в качестве агентов для X-PDT.

Благодарности – Российский научный фонд (грант 19-73-20109)

e-mail: shtopy@niic.nsc.ru, tnp_post@mail.ru



ВЛИЯНИЕ НЕКОВАЛЕНТНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ НА СТРУКТУРУ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ПЕНТА И ТЕТРАФТОРБЕНЗОАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ CD(II) И ТВ(III)

М.А. Шмелев, Ю.К. Воронина, А.А. Сидоров, И.Л. Еременко

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, г. Москва, Россия

Использование различных замещенных бензойных кислот – достаточно удобный и доступный инструмент управления нековалентными взаимодействиями, влияющими на молекулярное и кристаллическое строение соединений, так и на их свойства. Для большинства бензойных кислот характерно образование водородных связей и присутствие стекинг-взаимодействий, прочность которых легко регулируется введением заместителей в бензольное кольцо.

На примере соединений $\{Tb_2Cd_2(phen)_2(C_6F_5COO)_{10}\}_x$ (где phen – 1,10-фенантролин) показано, что в зависимости от температуры кристаллизации они могут кристаллизоваться в полимерной $[Tb_2Cd_2(phen)_2(C_6F_5COO)_{10}]_n$ (**1**) или молекулярной $[Tb_2Cd_2(phen)_2(C_6F_5COO)_{10}]$ (**2**) форме [1]. Вероятно, стабилизация полимерной структуры **1** связана с внутримолекулярными стекинг-взаимодействиями, C-F...π, C-H...F контактами в кристаллической упаковке комплекса, что обуславливает близкое к параллельному расположению всех пентафторфенильных заместителей карбоксилатных анионов и координированных молекул phen полимерной цепи и обеспечивает разблокирование металлоцентра, необходимое для полимеризации. В структуре **2** пентафторбензоатные анионы не участвуют в сильных стекинг-взаимодействиях.

В отличие от комплексов пентафторбензойной кислоты, для полученного соединения с 2,3,4,5-тетрафторбензойной кислотой состава $[Tb_2Cd_2(phen)_2(C_6HF_4COO)_{10}]$ (**3**) характерно молекулярное строение, что может быть свидетельством менее сильных межмолекулярных взаимодействий для этого изомера тетрафторбензойной кислоты по сравнению с пентафторбензоатным анионом.

Также удалось выделить гетеролептические бензоатно-пентафторбензоатные комплексы состава $[Eu_2(phen)_2(C_6H_5COO)_2(C_6F_5COO)_4]$ (**4**) и $[Eu_2Cd_2(phen)_2(C_6H_5COO)_2(C_6F_5COO)_4]$ (**5**), структуры которых стабилизированы сильными нековалентными взаимодействиями (стекинг, C-F...π, C-H...F взаимодействия).

Комплексы **1-4** демонстрируют яркую металл-центрированную люминесценцию в зеленой области спектра. Выявлено, что для полимерного соединения **1** и молекулярного **2** значительно различаются значения квантовых выходов люминесценции ($Q_{Ln}^L Q_{Ln}^L = 63\%$ для **1**, 33% для **2** и 45% для **3**). Показано, что квантовый выход люминесценции для комплекса **4** значительно превышает значения для гомолептического аналога ($Q_{Ln}^L Q_{Ln}^L = 80\%$ для **4**, 50% для $[Eu_2(phen)_2(C_6H_5COO)_6]$).

[1] Shmelev, M. A.; Kiskin, M. A.; Voronina J.K. et al, 2020, *Materials*, **13**, 5689.

e-mail: shmelevma@yandex.ru



ТЕРМОДИНАМИКА ОБРАЗОВАНИЯ, КИНЕТИКА РЕАКЦИЙ ЗАМЕЩЕНИЯ, СТЕРЕОСЕЛЕКТИВНЫЕ ЭФФЕКТЫ, СТРУКТУРА И БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ГОМО- И ГЕТЕРОЛИГАНДНЫХ КОМПЛЕКСОВ 3D-ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С АМИНОКИСЛОТАМИ, ОЛИГОПЕПТИДАМИ, АРОМАТИЧЕСКИМИ ДИИМИНАМИ И ФОСФОРИЛИРОВАННЫМИ ДИТИОКАРБАМАТАМИ

В.Г. Штырлин, Н.Ю. Серов, М.С. Бухаров, Э.М. Гилязетдинов, А.Р. Гарифзянов, Д.Р. Исламов, А.И. Гизатуллин, А.В. Ермолаев, Н.С. Аксенин, К.В. Уразаева, А.А. Крутиков, А.В. Захаров

Химический институт им. А.М. Бутлерова, Казанский федеральный университет, Казань, РФ

Глубокое понимание причин специфичности и селективности процессов в природе и связанной с ними биологической активности соединений является крупнейшей проблемой современной науки, в решение которой значительный вклад могут внести исследования в области координационной и бионеорганической химии. С этой целью в настоящей работе изучены структуры в кристаллическом состоянии и в растворах, термодинамика и стереоселективность образования, кинетика реакций замещения и окисления лигандов ряда гомо- и гетеролигандных комплексов никеля(II), меди(II) и цинка(II) с энантимерно однородными и рацемическими формами 12 аминокислот (пролин, серин, гистидин, аргинин, лизин, глутаминовая кислота, метионин, фенилаланин, триптофан, валин, лейцин и изолейцин), природными ди- и трипептидами (диглицин, триглицин, глицил-*L*-тирозин, глицилглицил-*L*-тирозин и глутатион), тремя ароматическими дииминами (1,10-фенантролин, дипиридо[3,2-*f*:2',3'-*h*]хиноксалин и 2-метилдипиридо[3,2-*f*:2',3'-*h*]хиноксалин, и пятью синтезированными впервые фосфорилированными дитиокарбатами на фоне солей разной концентрации при нескольких температурах.

Достоверные результаты получены с использованием комплекса взаимодополняющих методов, включая РСА, рН-метрию, СФ-метрию, ЭПР, ЯМР-релаксацию, метод остановленной струи, в сочетании с математическим моделированием с помощью ряда программ, в том числе авторской программы STALABS, а также квантово-химическими расчетами методом DFT и моделированием методом МД.

В экспериментах *in vitro* и *in vivo* для ряда исследованных гетеролигандных комплексов меди(II) установлена высокая противоопухолевая активность на уровне доксорубицина.

В результате настоящей работы выявлены основные факторы, контролирующие стабильность и лабильность комплексов, стереоселективность процессов комплексообразования и замещения лигандов в растворах координационных соединений и на этой основе рассмотрена проблема происхождения гомохиральности биологических объектов.

Благодарности – работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 18-33-20072.

e-mail: Valery.Shtyrin@gmail.com



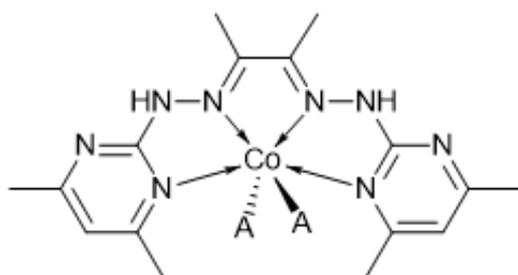
КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ГЕКСАКООРДИНИРОВАННОГО СО(II) С ВЫСОКОЙ МАГНИТНОЙ АНИЗОТРОПИЕЙ: ДИЗАЙН, СИНТЕЗ И КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

**И.Н. Щербаков^a, Д.В. Корчагин^b, Ю.П. Туполова^a, В.Е. Лебедев^a, Л.Д. Попов^a,
А.В. Палий^b, С.М. Алдошин^b**

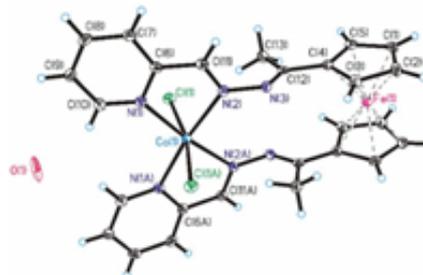
^aЮжный федеральный университет, Ростов-на-Дону, РФ

^bИнститут проблем химической физики РАН, Черноголовка, РФ

Были синтезированы [1, 2] комплексы хлорида, тиоцианата Co(II) с продуктом бис-конденсации диацетила с 2-гидразинил-4,6-диметилпиримидином (L¹) состава [CoL¹Cl₂]·H₂O и [CoL¹(NCS)₂]·DMSO (типа I) и ряд комплексов типа II с тетраденатным лигандом на основе 1,1'-диацетилферроцена (L²) состава [CoL²Cl₂]·H₂O [3].



I, A = Cl, NCS



Строение комплекса [CoL²Cl₂]·H₂O типа II.

Комплексы типа I характеризуются значительной аксиальной магнитной анизотропией при малом ромбическом вкладе, что достигается за счет формирования стерически жестким NNNN-тетраденатным лигандом трех хелатных циклов со звенностью 5+5+5 с малой величиной валентного угла между связями при ионе металла (~70÷71°), что определяет большую величину угла N(3)–Co(1)–N(8) ~146° и уменьшение угла A(1)–Co(1)–A(2) до ~145°. В комплексах типа II реализуется легкая плоскость намагничивания при средних положительных значениях параметра D. Для комплексов типа I и II зарегистрирована замедленная релаксация магнитной восприимчивости в переменном магнитном поле (во внешнем постоянном поле H = 1000 Э).

Проведено квантовохимическое моделирование параметров ZFS (в приближении CASSCF+NEVPT2/def2-TZVP и учетом спин-орбитального взаимодействия в рамках квазивырожденной теории возмущений - QDPT) для соединений типа I, II и серии координационных соединений сходного строения. В докладе обсуждается тонкая настройка параметров магнитной анизотропии за счет варьирования природы гидразинной компоненты тетраденатного лиганда и природы ацидолигандов.

[1] Y.P.Tupolova, I.N.Shcherbakov, L.D.Popov, V.E.Lebedev, *et al. Dalton Trans*, **2019**, 48, 6960-6970

[2] Y.P.Tupolova, I.N.Shcherbakov, L.D.Popov, V.E.Lebedev, *et al. JPCC*, **2020**, 124, 25957-25966.

[3] Y.P.Tupolova, I.N.Shcherbakov, L.D.Popov, *et al. Dalton Trans*, **2020**, 49, 15592-15596.

Благодарности – выполнено при финансовой поддержке госзадания № АААА-А19-119092390079-8

e-mail: shcherbakov@sfned.ru

ВОДОРАСТВОРИМЫЕ МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ЩЕТКИ КАК НОСИТЕЛИ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНЫХ ЛЮМИНОФРОВ ДЛЯ ФОТОДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕРАНОСТИКИ

**А.В. Якиманский^а, И. Иванов^а, Е. Краснопева^а, Е. Меленевская^а, Л. Клапшина^б,
И. Балалаева^в**

^аИнститут высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, РФ

^бИнститут металлоорганической химии РАН, Нижний Новгород, РФ

^вИнститут биологии и биомедицины Нижегородского государственного университета,
Нижний Новгород, РФ

Синтезированы водорастворимые привитые сополимеры (молекулярные щетки) с основной полиимидной (ПИ) или целлюлозной (Ц) цепью и боковыми цепями полиметакриловой кислоты (ПМАК) (ПИ-прив-ПМАК и Ц-прив-ПМАК, соответственно). Получены конъюгаты этих молекулярных щеток с порфиразинами и Yb(III)-порфиразиновыми комплексами (Рис. 1).

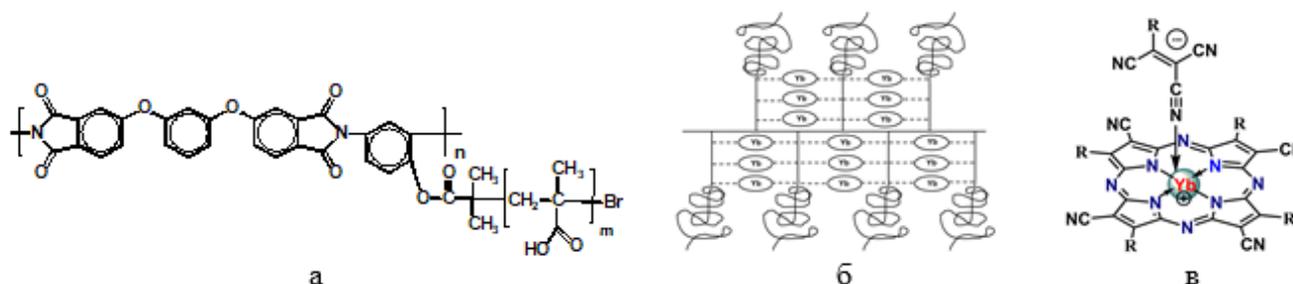


Рис. 1. (а) Молекулярная щетка ПИ-прив-ПМАК и (б) схема строения ее конъюгата с (в) Yb(III)-порфиразиновым комплексом.

Показано, что конъюгаты порфиразинов с ПИ-прив-ПМАК и Ц-прив-ПМАК дают водорастворимые биосовместимые наночастицы, обладающие интенсивной красной эмиссией в области 630–670 нм. В экспериментах с клеточными культурами было показано, что эти наночастицы накапливаются в мембранах ядер и ядрах опухолевых клеток (рис. 2а). Эксперименты *in vivo* продемонстрировали селективное накопление наночастиц в клетках опухоли (рис. 2б).



Рис. 2. (а) Внутриклеточная локализация порфиразинов, инкорпорированных в наночастицы щеток ПИ_прив-ПМАК. (б) Флуоресцентная визуализация накопления порфиразина в опухоли (слева – до, справа – через 3 часа после инъекции водного раствора конъюгата порфиразина с ПИ-прив-ПМАК).

Благодарности – работа выполнена при поддержке мегагранта Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (гос. контракт 14.W03.31.0022).

e-mail: yakimansky@yahoo.com



БИМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КОМПЛЕКСЫ ПЛАТИНЫ: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА, КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

И.А. Якушев^{a,b}, Н. Черкашина^a, И. Столяров^a, Н. Смирнова^{a,c}, М. Варгафтик^a

^aИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, РФ

^bНациональный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва, РФ

^cИнститут органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, РФ

В настоящее время биметаллические карбоксилатные комплексы палладия(II) [PdM(OOCMe)₄] являются объектом исследований в области каталитического гомогенного гидрирования ненасыщенных углеводородов [1], а также предложены как мономолекулярные предшественники нанесенных гетерогенных катализаторов с высокой активностью и селективностью. Однако синтез аналогичных карбоксилатных соединений платины(II) затруднен вследствие низкой реакционной способности ацетата платины [Pt₄(OOCMe)₈] [2]. В работе найдены синтетические методы и подходы к синтезу широкого круга гетерометаллических соединений платины различного строения (Рис. 1) исходя из ацетатной платиновой сини (РАВ, [Pt(OOCMe)₂]) и гексагидрохлорплатината калия K₂[Pt(OH)₆].

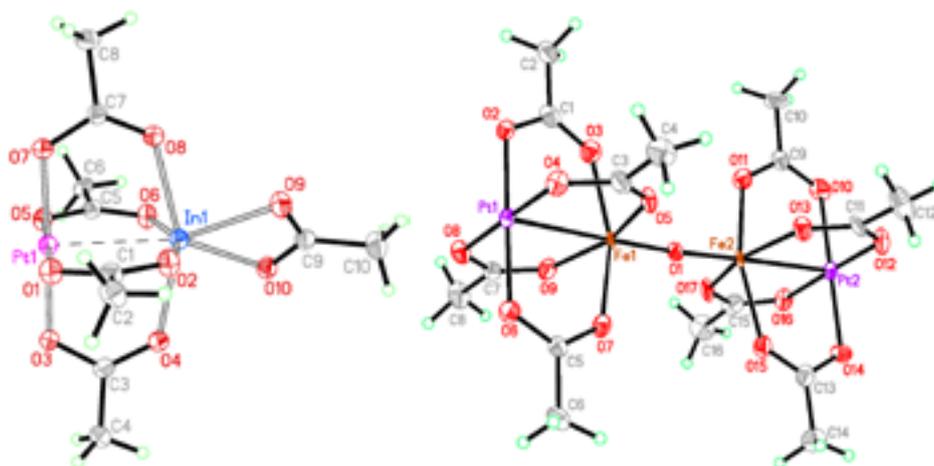


Рис. 1. Молекулярная структура гетерометаллических комплексов [PtIn(OOCMe)₅] и [PtFe(OOCMe)₄]₂O в кристалле. Тепловые эллипсоиды показаны с вероятностью 35%.

Получено более 20 новых координационных соединений, структура комплексов установлена методом рентгеноструктурного анализа на лабораторных дифрактометрах и с использованием синхротронного излучения (Станция «Белок» Курчатовского источника синхротронного излучения, Москва, Россия). Для системы Pt/Zn изучены пути термических превращений от нанесенного на носитель комплекса [PtZn(OOCMe)₄(H₂O)(HOOCMe)₂] до восстановленного металлического катализатора, показана его высокая каталитическая активность в реакциях гидрирования дифенилацетилена [3].

[1] Stolarov I.P., Yakushev I.A., Churakov A.V. *et al.*, *Inorg. Chem.*, **2018**, 57, 11482-11491

[2] Markov A.A., Yakushev I.A., Churakov A.V. *et al.*, *Mend. Comm.*, **2019**, 29, 489-491.

[3] Nadezhda Smirnova, Evgeny Khramov, Igor Stolarov *et al.*, *Intermetallics*, **2021**, 132, Art. № 107160.

Благодарности – работа выполнена при поддержке проекта РНФ № 18-73-10206. Исследования проводились с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

e-mail: ilya.yakushev@igic.ras.ru, cs68@mail.ru

НОВЫЕ КАРБОКСИЛАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С 1,4-ДИАЗАБУТАДИЕНАМИ

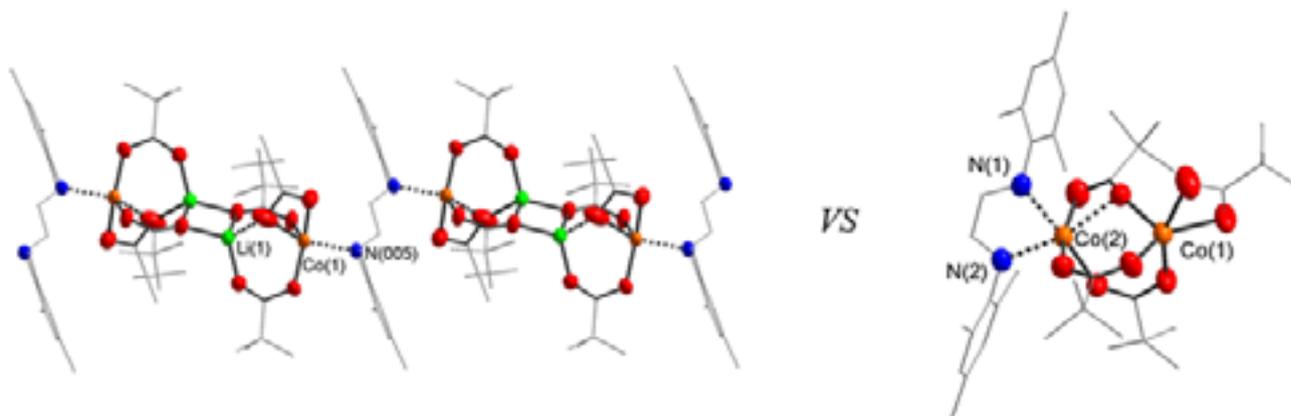
Д.С. Ямбулатов, С. Николаевский, М. Шмелёв, Ю. Воронина, М. Кискин,
К. Бабешкин, Н. Ефимов, И. Ерёменко

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, РФ

Диазобутадиены относятся к классу редокс-активных лигандов - могут обратимо принимать до двух электронов, меняя свою степень окисления, с образованием радикала (один электрон) или дианиона (два электрона), то есть комплексы металлов с дииминами могут обладать переключаемыми физическими свойствами [1].

Ранее мы показали, что замена двух молекул пиридина в комплексе йодида кобальта(II), который является моноионным магнитом, на дииминный лиганд приводит к улучшению его характеристик [2]. Карбоксилатные комплексы металлов также являются перспективными для конструирования новых магнитных материалов [3].

Целью данной работы был синтез комплексов, содержащих как анионы карбоновых кислот, так и диазидиены. Мы полагаем, что сочетание двух факторов - электронной лабильности дииминов и разнообразия структурных форм карбоксилатов могут привести к созданию новых материалов с управляемыми физическими свойствами. Синтез комплексов, их строение, и некоторые свойства будут обсуждены в рамках доклада.



[1] I. Fedushkin, D. Yambulatov, A. Skatova, E. Baranov, S. Demeshko, A. Bogomyakov, V. Ovcharenko, E. Zueva, *Inorg. Chem.*, **2017**, *56*, 9825–9833.

[2] D. Yambulatov, S. Nikolaevskii, M. Kiskin, T. Magdesieva, O. Levitskiy, D. Korchagin, N. Efimov, P. Vasil'ev, A. Goloveshkin, A. Sidorov, I. Eremenko, *Molecules*, **2020**, *25*, 2054.

[3] S. Nikolaevskii, D. Yambulatov, J. Voronina, S. Melnikov, K. Babeshkin, N. Efimov, A. Goloveshkin, M. Kiskin, A. Sidorov, I. Eremenko, *ChemistrySelect*, **2020**, *5*, 12829–12834.

Благодарности – работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 19-13-00436.

e-mail: yambulatov@yandex.ru



ГОМОГЕННЫЙ ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ РЗЭ В ПРИСУТСТВИИ ЛАКТАТ-АНИОНА

А.Д. Япрынтцев, В.К. Иванов

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, РФ

Материалы на основе соединений РЗЭ привлекают большое внимание исследователей благодаря своим уникальным физическим (магнитным и оптическим) свойствам. Так, соединения РЗЭ нашли широкое применение в областях электроники, катализа и биомедицины. В последнем случае важно использовать малотоксичные соединения РЗЭ, например, малорастворимые гидроксо соединения. К таким соединениям относится открытые в 2006 г. слоистые гидроксиды РЗЭ (СГ РЗЭ), интерес к которым связан с возможностью сочетать в них специфические свойства РЗЭ и анионообменные свойства. Синтез СГ РЗЭ часто проводят гомогенным осаждением солей РЗЭ в присутствии интеркалируемых анионов.

Лактат-анион является биоактивным анионом, ранее использованным для эксфолиации аналогов СГ РЗЭ – слоистых двойных гидроксидов. Кроме того, лактат-анион является одним из прекурсоров для получения полилактоидов – биоразлагаемых и биосовместимых полимеров, а также клеточных матриц (скаффолдов) для регенерации тканей. Однако, до сих пор кристаллические лактаты и гидроксолактаты РЗЭ остаются малоизученными.

Целью данной работы стало выявления влияния условий (соотношение реагентов) гомогенного гидролиза солей РЗЭ (Y, Sm-Lu) в присутствии лактат-аниона на состав и морфологию образующихся продуктов. Задачи включали 1) проведение гомогенного гидролиза солей (нитратов и хлоридов) РЗЭ в присутствии лактат-аниона при 120 °С и различном соотношении реагентов 2) анализ структуры, состава и свойств полученных соединений методами рентгенофазового анализа, рентгеноструктурного анализа, рентгеноспектрального микроанализа, растровой электронной микроскопии, термического анализа, низкотемпературной адсорбции азота, малоуглового рассеяния нейтронного и рентгеновского излучений, люминесцентной и ИК-спектроскопии.

В данной работе описан новый класс соединений РЗЭ на примере гидроксолактата иттрия с необычной волокнистой морфологией частиц. Более того, небольшая модификация условий синтеза позволила нам впервые получить кристаллический лактат иттрия состава $Y(C_3H_5O_3)_3 \cdot 2H_2O$. Показано существование аналогичных соединений иттрия лактатов и гидроксолактатов некоторых РЗЭ иттриевой подгруппы (Tb-Lu). Сверхкритической сушкой получен гидроксолактат иттрия с пористостью выше 99%. Показано, что гидроксолактат тербия обладает выраженными люминесцентными свойствами.

Благодарности – авторы выражают благодарность Чуракову А.В. (ИОНХ РАН) за помощь в проведении рентгеноструктурных измерений образцов, а также Копице Г.П. (ОИКС НИЦ КИ ПИЯФ) за помощь в проведении измерений образцов методами малоуглового рассеяния рентгеновского и нейтронного излучений.

e-mail: a.yapryntsev@igic.ras.ru

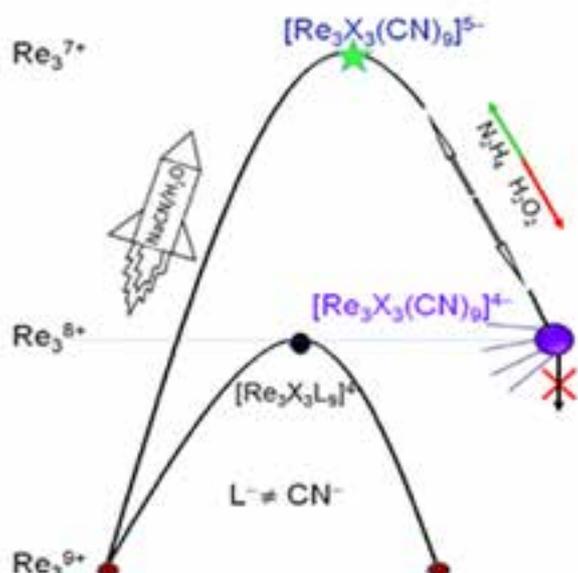
СТАБИЛИЗАЦИЯ ВОССТАНОВЛЕННЫХ ТРЕХЪЯДЕРНЫХ МЕТАЛЛОКЛАСТЕРОВ РЕНИЯ

$[\{\text{Re}_3\text{X}_3\}(\text{CN})_9]^{5-} / [\{\text{Re}_3\text{X}_3\}(\text{CN})_9]^{4-}$ (X = Br ИЛИ I) ЦИАНИДНЫМИ АПИКАЛЬНЫМИ ЛИГАНДАМИ.

С.С. Яровой, Ю. Миронов, Я. Гайфулин

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

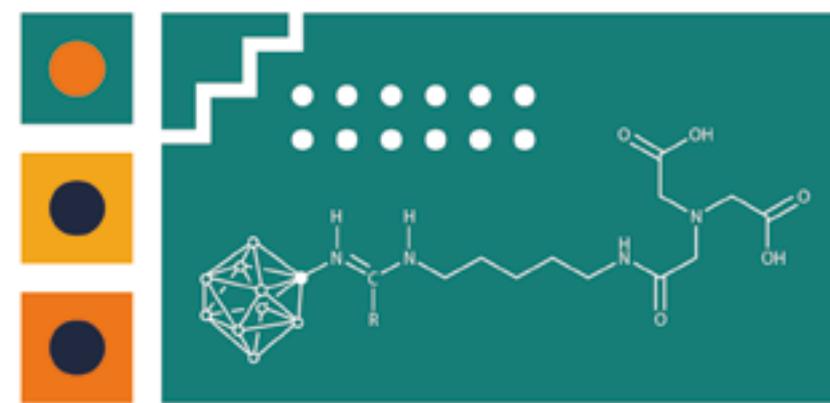
Синтезированы первые трехъядерные цианидные кластерные комплексы рения на основе ядер $\{\text{Re}_3(\mu\text{-Br})_3\}$ and $\{\text{Re}_3(\mu\text{-I})_3\}$. Соединения с общей формулой $[\{\text{Re}_3\text{X}_3\}(\text{CN})_9]^{4-/5-}$ (X= Br или I) продемонстрировали свойства, которые не присущи трехъядерным галогенидам рения с любыми другими известными апикальными лигандами. Во-первых, замена апикальных галогенидных лигандов в исходных соединениях Re_3X_9 на цианиды приводит к восстановлению исходного металлокластера Re_3^{9+} (12 CVE) до ранее неизвестного Re_3^{7+} (14 CVE). Соединения $\text{Cs}_4\text{Na}[\{\text{Re}_3\text{Br}_3\}(\text{CN})_9] \cdot 5.25\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Cs}_4\text{Na}[\{\text{Re}_3\text{I}_3\}(\text{CN})_9] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ являются первыми примерами треугольных кластеров рения с металлокластером Re_3^{7+} . Во-вторых, реакция с H_2O_2 приводит к образованию соединений $\text{Cs}_4[\{\text{Re}_3\text{Br}_3\}(\text{CN})_9] \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 0.5\text{CsCl}$ и $\text{Cs}_4[\{\text{Re}_3\text{I}_3\}(\text{CN})_9]$ с формальным зарядом металлокластера Re_3 , равным $8+$, которые имеют необычно высокую химическую устойчивость к дальнейшему окислению. Анионы $[\{\text{Re}_3\text{X}_3\}(\text{CN})_9]^{4-}$ и $[\{\text{Re}_3\text{X}_3\}(\text{CN})_9]^{5-}$ могут обратимо превращаться друг в друга в реакциях с окислителем и восстановителем и стабильны в водных растворах [1].



[1] S. Yarovoy, Y. Gayfulin, A. Smolentsev, V. Yanshole, Y. Mironov, *Inorg. Chem.*, **2021**, 60, 6980 – 6987.

Благодарности – работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (проект No. 18-13-00058)

e-mail: spartakyarovoy@gmail.com



УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

V Молодежная школа-конференция «Физико-химические методы в химии координационных соединений»



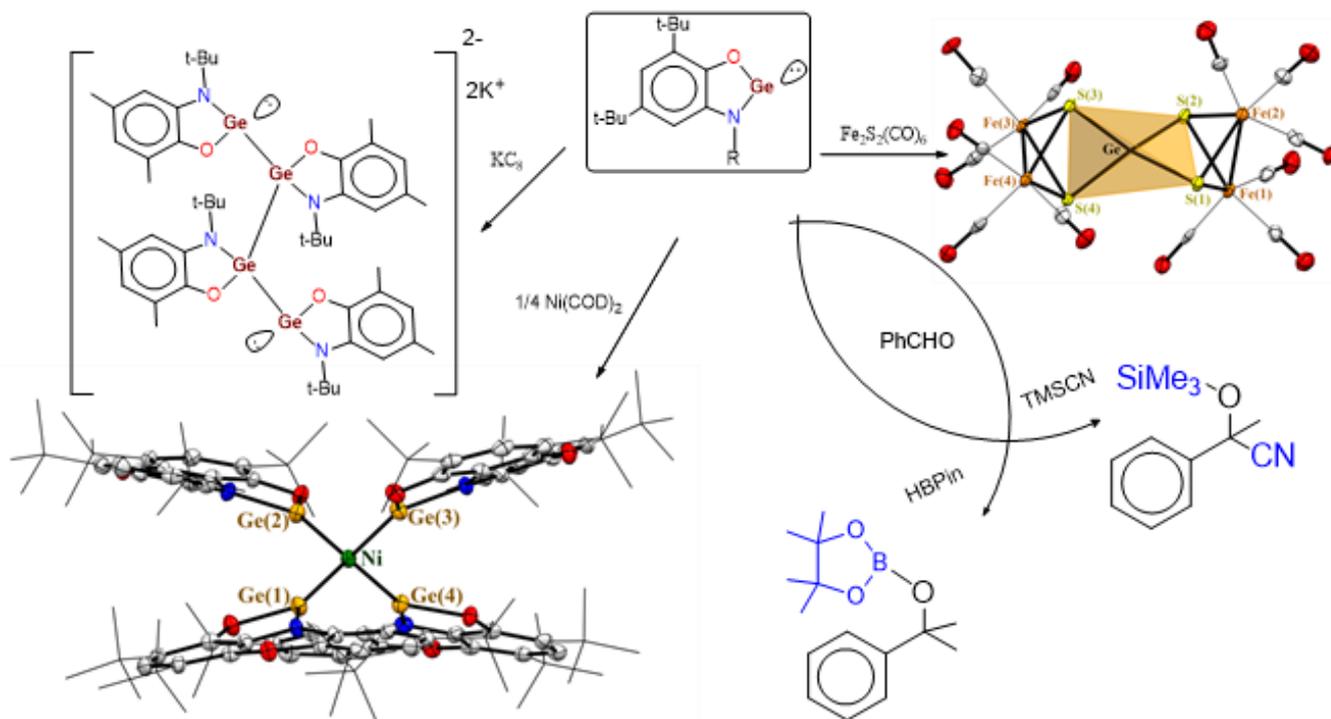
РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ НИЗКОВАЛЕНТНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ГЕРМАНИЯ С O,N-ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ

К.В. Арсеньева^а, М.Г. Чегерев^б, А.В. Пискунов^а

^аИнститут металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Нижний Новгород, Россия

^бФедеральный исследовательский центр южный научный центр РАН, Ростов-на-Дону, Россия

Повышенный интерес к изучению тяжелых аналогов карбена определяется не только процессами комплексообразования и теории природы связи, так и вниманием к этим соединениям как катализаторам многих процессов. Редокс-активные лиганды, такие как о-аминофенолы, могут использоваться в качестве резервуаров электронов для реакций образования и разрыва связей и могут поддерживать многоэлектронные изменения, необходимые для ускорения реакций с переносом группы или атома. В этой работе мы представляем синтез новых O, N-гетероциклических гермиленов, содержащих N-(R)-замещенные о-аминофенолы, и исследование их окислительно-восстановительных превращений и кислотно-основных свойств. Рентгеноструктурный анализ о-амидофенолятов Ge (II) показывает, что они являются мономерными в твердом состоянии, в отличие от строения, наблюдаемого для родственных станиленов и плумбиленов. Полученные металлы проявляют высокую каталитическую активность в реакциях гидроборирования и цианосилилирования бензальдегида при комнатной температуре в интервалах времени от 1 до 3 часов.



Благодарности – работа выполнена при поддержке РФФ (проект 17-13-01428р).

e-mail: kselenia22@gmail.com



МЕДЛЕННАЯ МАГНИТНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ ЦИАНОКОБАЛЬТАТОВ ТЕРБИЯ И ИТТЕРБИЯ

**К.А. Бабешкин^a, А.В. Гавриков^a, С.П. Петросянц^a, А.Б. Илюхин^a, Е.В. Белова^{a,b},
Н.Н. Ефимов^a**

^aИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, Москва, РФ

^bМГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, РФ

Поиск молекулярных магнетиков (SMM) – соединений, демонстрирующих медленную релаксацию намагниченности – является одним из быстро развивающихся направлений исследований в области магнетизма. Перспективными кандидатами для получения стабильных SMM являются 3d-цианометаллаты лантанидов. Преимуществом данного типа соединений является возможность их гибкой модификации путем варьирования дентатности линкеров $[M^{x+}(CN)_y]^{(y-x)-}$ за счет предварительного комплексообразования иона Ln^{3+} с соответствующим моно- или полидентатным вспомогательным лигандом. Другим способом модификации подобных систем является введение в позиции d-металлов диамагнитных ионов. Наличие диамагнитных линкеров $[M^{x+}(CN)_y]^{(y-x)-}$ способствует магнитной изоляции ионов Ln^{3+} , из-за чего наблюдается значительное замедление релаксации намагниченности для комплексов ряда лантанидов.

В данной работе получены и охарактеризованы изоморфные 3D-каркасные комплексы $\{[Ln^{3+}(H_2O)_2][Co^{3+}(CN)_6] \cdot 2H_2O\}_n$ ($Ln = Tb(1), Dy(2), Er(3)$ и $Yb(4)$), содержащие диамагнитные линкеры $[Co(CN)_6]^{3-}$. Продемонстрирована высокая стабильность полученных соединений, подтвержденная количественным образованием продукта термолитиза независимо от соли Ln и вспомогательного лиганда, которые используются в синтезе. Результаты исследования магнитного поведения всех полученных комплексов в постоянном магнитном поле свидетельствуют о магнитной изолированности ионов Ln^{3+} .

Исследования динамической магнитной восприимчивости показали, что, в то время как комплексы **1** и **4** проявляют свойства индуцированных полем SMM, медленная релаксация намагниченности в соединениях **2** и **3** не наблюдались даже в магнитных полях до 5000 Э. Эффективный энергетический барьер перемагничивания соединения **4** равен 63 К (5000 Э) и является одним из наибольших среди моноядерных SMM на основе Yb. Особое внимание в данной работе уделено влиянию координационного окружения Ln , а именно его состава, геометрии и взаимного расположения химически неэквивалентных донорных центров на медленную релаксацию намагниченности.

[1] K.A. Babeshkin, A.V. Gavrikov, S.P. Petrosyants, A.B. Ilyukhin, E.V. Belova and N.N. Efimov, *EurJIC*, **2020**, 4380-4390.

Благодарности – синтез и исследование комплексов **1** и **2** выполнены при финансовой поддержке РФФ (грант № 16-13-10407); синтез и исследование комплексов **3** и **4** выполнены при финансовой поддержке РФФИ (грант № 18-33-20155). Исследование комплексов методом элементного анализа проведено в рамках государственного задания ИОНХ РАН. Исследования проводились с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

e-mail: bkonstantan@yandex.ru, penguin1990@yandex.ru, petros@igic.ras.ru, ilyukhin@rambler.ru, catrine2@mail.ru, nnefimov@yandex.ru.

КОМПЛЕКСЫ РОДИЯ И ИРИДИЯ С 1,2-БИС-{(2,6-ДИИЗОПРОПИЛФЕНИЛ)ИМИНО}АЦЕНАФТЕНОМ: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

И.В. Бакаев^{a,b}, Н.Ф. Ромашев^b, А.Л. Гушин^{a,b}

^aНовосибирский национальный исследовательский государственный университет,
Новосибирск, Россия

^bИнститут неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

Аценафтен-1,2-диимины являются редокс-активными стерически объёмными α -дииминами. Они широко используются в качестве хелатных бидентатных лигандов в координационной химии [1]. Их ключевой особенностью является способность обратимо принимать до четырёх электронов и обратимо обмениваться ими с координирующим металлом. Комплексы такого типа широко используются в различных каталитических системах, молекулярной электронике, спинтронике. В таких комплексах обнаружена редокс-изомерия – обратимый перенос электрона между металлом и лигандом [2].

В данной работе проводились реакция дихлорида бис(1,5-циклооктадиен)диридия и дихлорида тетракис(циклооктен)диридия с 1,2-бис[(2,6-диизопропил)имино]аценафтенном (dpp-bian), которые приводят к образованию комплексов $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{dpp-bian})\text{Cl}]$ (**1**) и $[\text{Rh}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{dpp-bian})_2]$ (**2**), где ион металла(I) находится в квадратно-пирамидальном и квадратном окружении соответственно. В дальнейшем проводилось окисление комплекса **1** с помощью NOBF_4 , что привело к образованию квадратно-пирамидального комплекса $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{dpp-bian})(\text{NO})](\text{BF}_4)_2$ (**3**). Комплекс **3** разлагается на свету с отщеплением NO и образованием $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{dpp-bian})](\text{BF}_4)$ (**4**). Молекулярная структура всех комплексов была определена методом рентгеноструктурного анализа. Циклическая вольтамперограмма **1** в CH_2Cl_2 показала наличие трёх обратимых окислительно-восстановительных процессов, связанных с восстановлением dpp-bian и окислением Ir^I .

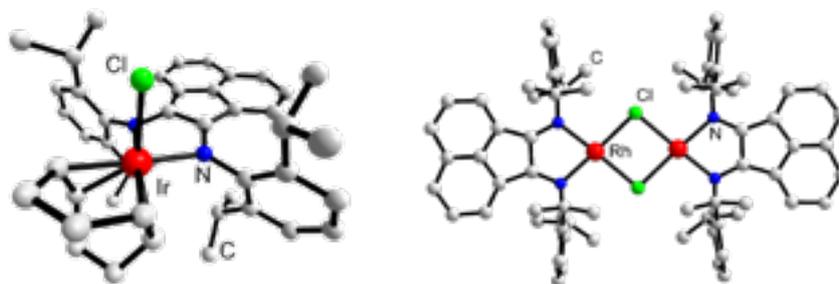


Рис. 1. Строение комплексов **1** и **2**.

[1] N.F. Romashev, A.L. Gushchin, I.S. Fomenko, P.A. Abramov, I.V. Mirzaeva, N.B. Kompan'kov, D.B. Kal'nyi, M.N. Sokolov, *Polyhedron*, **2019**, *173*, 114110

[2] I.L. Fedushkin, O.V. Maslova, A.G. Morozov, S. Dechert, S. Demeshko, F. Meyer, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2012**, *51*, 10584–10587.

Благодарности – работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда (грант № 21-13-00092)

e-mail: i.bakaev@g.nsu.ru, romashev@niic.nsc.ru, gushchin@niic.nsc.ru

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ГАЛОГЕНИДНЫХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ МАРГАНЦА(II)

А.С. Берёзин

Институт неорганической химии СО РАН, Новосибирск, РФ

Соединения на основе ионов марганца(II) в настоящее время активно исследуются из-за наличия люминесценции, обусловленной “запрещёнными” $d-d$ переходами в ионе марганца(II). Особое внимание уделяется исследованию тетрагаломанганатов(II) из-за проявления ярко-зеленой люминесценции.

Соединения тетрагаломанганатов(II) с P,P' -протонированным бис[(2-дифенилфосфин)фенил]эфиром (H_2L) с общей формулой $[H_2L][MnX_4]$ ($X = Br$ (1), Cl (2)) проявляют зеленую люминесценцию. Квантовый выход люминесценции составляет 42% и 0.1% для 1 ($\lambda_{\text{возб}} = 453$ нм) и 2 ($\lambda_{\text{возб}} = 447$ нм), соответственно. Увеличение энергии возбуждения до 300 нм приводит к увеличению величины квантового выхода до 60% и 2% для 1 и 2, соответственно. Предполагается, что такая зависимость от энергии возбуждения связана с наличием нековалентных связей по типу $RH...X(Mn)$. Проведенные квантово-химические расчёты (AIM и ETS-NOCV) подтвердили наличие водородных связей по типу $RH...X(Mn)$.

Спектры ЭПР соединений 1 и 2 описываются спин-гамильтонианом содержащим термы тонкой структуры (расщепления в нулевом поле). Величина тонкой структуры определяется спин-орбитальным взаимодействием парамагнитного центра и диполь-дипольным взаимодействием между парамагнитными центрами. Согласно квантово-химическим расчётам основной вклад в тонкую структуру 1 и 2 вносит спин-орбитальное взаимодействие. Стоит отметить, что для соединения 1 вклад перехода $\alpha \rightarrow \beta$, соответствующего возбуждению с переворотом спина $\Delta S = -1$, в тонкую структуру является наибольшим, что может объяснить высокую эффективность люминесценции. Для соединения 2 основной вклад в тонкую структуру имеют переходы, связанные с переносом заряда, что может значительно уменьшать эффективность люминесценции.

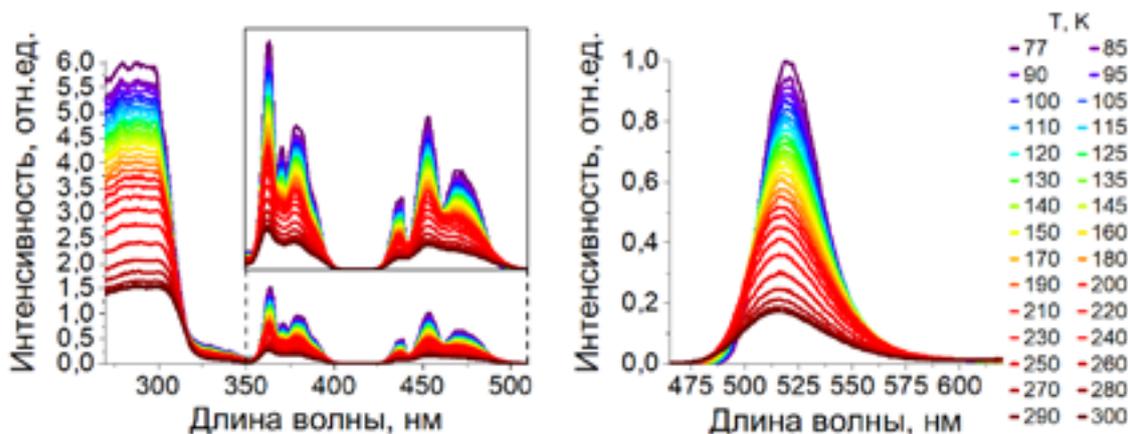


Рис.1. Температурные зависимости спектров возбуждения фотолюминесценции ($\lambda_{\text{эм}} = 520$ нм) и фотолюминесценции ($\lambda_{\text{возб}} = 453$ нм) соединения 1.

Благодарности – работа выполнена при финансовой поддержке РФФ 19-73-00172 и РФФИ 19-43-543023 p_мол_a

e-mail: berezin-1991@ngs.ru, berezin@niic.nsc.ru



ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЕ СЕНСОРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСОВ ДИПИРРИНОВ

А.В. Бобров, Н. Молева, Ю. Марфин

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, РФ

Комплексы дипирринов бора (BODIPY) используются в виде сенсоров в различных областях науки и техники. К таким областям можно отнести биохимические исследования и сенсорную молекулярную среду и отдельные молекулы, среди которых следует выделить ацетон, этанол и бензол. Наличие первых двух веществ в выдыхаемом воздухе может свидетельствовать о наличии заболеваний, а бензол является сильным канцерогеном и нахождение его или ацетона/этанола в воздухе помещения производства концентраций около ПДК говорит о возможной утечке на линии производства. Указанное обуславливает необходимость разработки быстрых и селективных вапорхромных сенсоров для определения этих веществ. Большинство современных сенсоров жидкофазные, что представляется эксплуатационно неудобным. Одним из способов решения данной задачи является иммобилизация молекул сенсоров в состав матриц. В качестве матрицы нами были выбраны этилцеллюлоза и полиметилметакрилат (ПММА), которые в настоящее время коммерчески доступны и позволяют закрепить краситель.

В данной работе описывается получение и исследование сенсорных свойств материалов на основе этилцеллюлозы/ПММА с мезо-дибутиламинофенил BODIPY и мезо-фенил BODIPY, которые дают отклик на пары ацетона, этанола и бензола.

Таблетки цилиндрической формы были сформированы с помощью гидравлического пресса ПГР-10 под давлением 6 атм из этилцеллюлозы. Сформированные таблетки из целлюлозы помещали на 60 секунд в 1 мл раствора BODIPY 1/2 в циклогексане ($C = 3,2 \cdot 10^{-4}$ моль/л). Затем образцы просушивали в сушильном шкафу при температуре 100°C в течение 30 минут. Из полиметилметакрилата получались плёночные материалы путём растворения порошкообразного ПММА в хлороформе. В раствор полимера помещали люминофоры для достижения концентрации $C = 3,2 \cdot 10^{-4}$ моль/л, далее полученную смесь наносили на стеклянную подложку и отсушивали. С помощью флуориметрического метода исследованы зависимости интенсивности флуоресценции материала от времени нахождения в парах ацетона, этанола и бензола. Доказано, что данные материалы могут быть использованы в качестве сенсоров на наличие ацетона, этанола и бензола. Определены эксплуатационные характеристики сенсоров – время отклика и регенерации материала. Установлен предел обнаружения паров ацетона, этанола и бензола в газовой смеси. Дальнейшее развитие работы направлено на повышение значений спектрального отклика за счёт модификации BODIPY.

Благодарности – работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований (проект №20-33-90172).

e-mail: bobrovalexanderv@gmail.com, ymarfin@gmail.com



РОЛЬ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА ПРИ ФОРМИРОВАНИИ КОМПЛЕКСОВ МЕДИ(II) С 4-(ПИРИДИНИЛ)МЕТИЛЕНАМИНО-1,2,4-ТРИАЗОЛАМИ

А.А. Бовкунова, М. Шмелев, Е. Бажина, М. Кискин, И. Еременко

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, РФ

Координационные соединения 3d-металлов с N-замещенными имидами на основе 4-амино-1,2,4-триазола привлекают внимание исследователей благодаря их широкому структурному разнообразию, необычным магнитным свойствам, обусловленным возникновением обменных взаимодействий через канал M–N–N–M [1], и потенциальной антимикробной активности [2]. В настоящей работе изучено взаимодействие меди(II) с 4-(пиридин-2-ил)метиленамино-1,2,4-триазолом (L^1), 4-(пиридин-3-ил)метиленамино-1,2,4-триазолом (L^2) и 4-(пиридин-4-ил)метиленамино-1,2,4-триазолом (L^3) и исследовано влияние исходного соединения металла и кристаллизационной среды на состав и строение формирующихся комплексов.

Показано, что реакция $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ с L^1 в водном растворе приводит к трансформации исходного лиганда с образованием бис(пиридин-2-ил-метанол)-4-амино-1,2,4-триазола (H_2L^1) и 4-амино-1,2,4-триазола (atr) и формированию необычного 12-ядерного комплекса $[\text{Cu}_{12}(\text{L}^1)_4(\text{atr})_6(\text{NO}_3)_6(\text{MeOH})_2(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NO}_3)_{10} \cdot 3\text{MeOH} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ (**1**) и 1D координационного полимера $\{[\text{Cu}_3(\text{L}^1)(\text{atr})_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**2**), кристаллы которых выделяются в ходе медленной диффузии MeOH и EtOH соответственно [3]. При проведении реакции $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с L^1 в ДМСО с последующей диффузией EtOH были выделены кристаллы 1D-полимерного комплекса $\{\text{Cu}(\text{L}^1)\text{Cl}_2\}_n$ (**3**), а взаимодействие $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ac} = \text{OCCCH}_3$) с L^1 в смеси растворителей H_2O -EtOH приводило к гидролизу исходного лиганда, последующей реакции C–C сочетания, и кристаллизации биядерного комплекса $[\text{Cu}_2(\text{L}^1)(\text{OAc})_2]$ (**4**) (H_2L^1 – бис(3,3'-(1,2,4-триазол)-4,4'-диил)дипиколинамид).

Установлено, что в реакциях $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ с L^2 в MeCN или MeOH формируются 1D-координационные полимеры $\{[\text{Cu}_2(\text{OAc})_4(\text{L}^2)] \cdot \text{Solv}\}_n$ ($\text{Solv} = 2\text{MeCN}$ (**5**), MeOH (**6**)), а в случае использования в качестве растворителя EtOH выделяется моноядерный комплекс $[\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{L}^2)_2]$ (**7**). Взаимодействие $[\text{Cu}_2(\text{piv})_4(\text{Hpriv})_2]$ (Hpriv – триметилуксусная кислота) с L^2 в MeCN приводит к образованию кристаллов 1D-полимерного комплекса $\{[\text{Cu}_2(\text{piv})_4(\text{L}^2)] \cdot \text{MeCN}\}_n$ (**8**), а та же реакция в среде MeOH или EtOH приводит к формированию 1D-координационных полимеров $\{[\text{Cu}_6(\text{OH})_2(\text{piv})_{10}(\text{L}^2)_2(\text{ROH})_2] \cdot 4\text{ROH}\}_n$ ($\text{R} = \text{Me}$ (**9**), Et (**10**)). В случае L^3 его взаимодействие с $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в MeCN приводит к кристаллизации биядерного комплекса $[\text{Cu}_2(\text{OAc})_4(\text{L}^3)] \cdot 2\text{MeCN}$ (**11**).

[1] V. Gómez, J. Benet-Buchholz, E. Martín, J.R. Galán-Mascarós, *Chem. Eur. J.*, **2014**, *20*, 5369–5379.

[2] Z. Chohan, M. Hanif, *Enzyme Inhib. Med. Chem.*, **2010**, *25*, 737–749.

[3] E. Bazhina, A. Bovkunova, A. Medved'ko, N. Efimov, M. Kiskin, I. Eremenko, *J. Clust. Sci.*, **2019**, *30*, 1267–1275.

e-mail: bovkunovaanna@gmail.com



ИОДЗАМЕЩЕННЫЕ АРОМАТИЧЕСКИЕ КАРБОКСИЛАТЫ МЕДИ И ЦИНКА: СТРОЕНИЕ И ОСОБЕННОСТИ НЕКОВАЛЕНТНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ

М.А. Бондаренко

*Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, РФ
Институт неорганической химии им А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, РФ*

Галогенная связь (ГС) вызывает растущий интерес исследователей в области супрамолекулярной химии, поскольку она открывает дополнительные возможности для направленного дизайна функциональных материалов, применяющихся в катализе, медицине, в качестве фото- и хемосенсоров и др. Однако, на сегодняшний день большинство работ в этой области сфокусировано на изучении «строительных блоков» всего нескольких классов – это перфторированные иодарены, галогеналканы, полигалогенид-анионы и комплексы на их основе. Несмотря на широкую доступность, галогензамещенные ароматические карбоксилаты редко рассматривались с точки зрения их способности образовывать ГС.

Нами получена серия гомо- и гетеролигандных 2-иодбензоатов, 3,5-дииодсалицилатов и пентаиодбензоатов Cu(II) и Zn(II). Они отличаются разнообразием структурных типов (так, для 3,5-дииодсалицилатов меди получены моно-, би-, три- и тетраядерные комплексы, а также координационные полимеры различного строения, см. напр. рис. 1). В работе обсуждаются особенности супрамолекулярных взаимодействий в кристаллах данных комплексов.

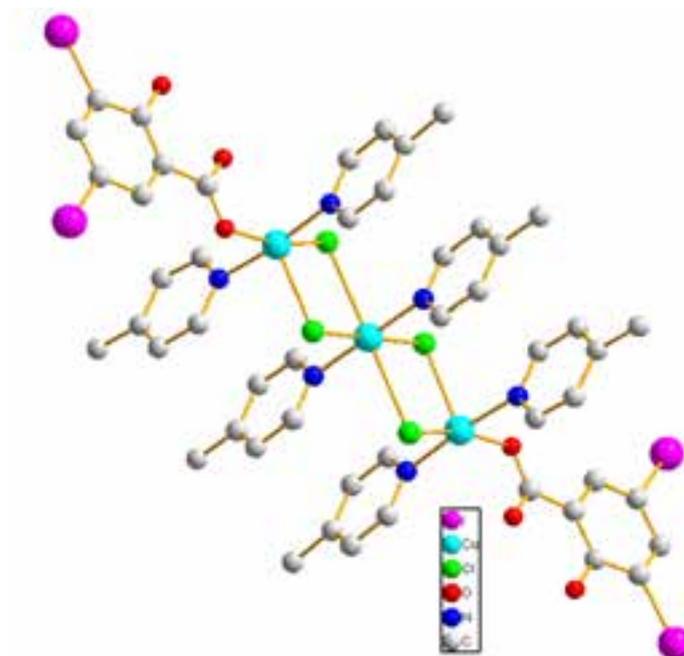


Рис. 1. Структура $[Cu_3(4-EtPy)_6DISA_2Cl_4]$

Благодарности – данная работа была поддержана грантом РФФ 21-73-20019

e-mail: bondarenko@niic.nsc.ru



НОВЫЕ ГЕТЕРОБИМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КОМПЛЕКСЫ РУТЕНИЯ (II) С ЛИГАНДАМИ НА ОСНОВЕ ИМИДАЗО [4,5-F] [1,10] ФЕНАНТРОЛИНА: СИНТЕЗ, ОПТИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

А.У. Ботезату, С.Д. Токарев, Ю.В. Федоров, О.А. Федорова

Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН), Москва, РФ

В последнее время рутениевые комплексы производных имидазо[4,5f][1,10]фенантролина представляют значительный интерес для исследователей [1,2]. Они характеризуются долгоживущим возбуждённым триплетным состоянием, что обеспечивает им широкое применение в качестве фотосенсибилизаторов газовых сенсоров на основе оксидов металла [3]. Однако селективность подобных систем крайне низкая [4]. В данной работе были синтезированы новые дитопные лиганды с двумя центрами координации, их рутениевые комплексы, а также получены гетеробиметаллические комплексы (схема 1) с Ag^+ , Pb^{2+} , Cd^{2+} и Cu^{2+} . Нами было предположено, что введение в структуру рутениевого комплекса катионов тяжелых переходных металлов, повысит селективность газового сенсора, так как они будут связывать оксиды азота или серосодержащие газы.

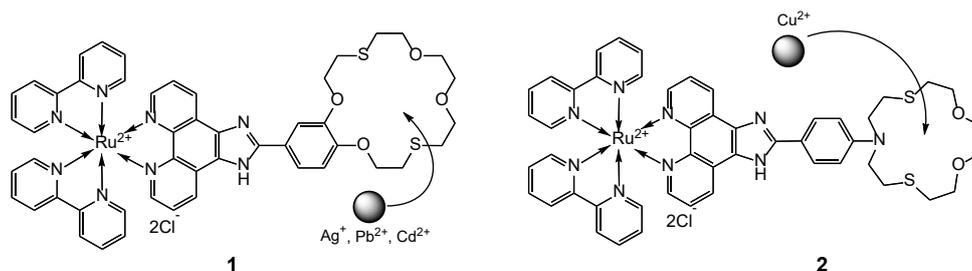


Схема 1

Методами ^1H ЯМР спектроскопии, спектрофотометрии, циклической вольтамперометрии были изучены полученные лиганды и их металлокомплексы. Добавление к рутениевому комплексу второго катиона вызывает усиление люминесценции комплексов без изменения максимумов излучения. Предполагается, что структурная гибкость фрагмента краун-эфира увеличивает вероятность безызлучательной релаксации из возбужденного состояния MLCT природы. Комплексообразование приводит к стабилизации фрагмента краун-эфира, снижению интенсивности возможных поворотов в этой части молекулы и, как следствие, к возгоранию люминесценции.

[1] A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. Sun, L. Kloo and H. Pettersson, *Chem. Rev.*, **2010**, *110*, 6595-6663.

[2] J. Schindler, K. Stephan, M. Wächtler, J. Guthmuller, S. Rau and B. Dietzek, *ChemPhysChem*, **2015**, *16*, 1061-1070.

[3] Tokarev, S., Romyantseva, M., Nasriddinov, A., Gaskov, A., Moiseeva, A., Fedorov, Y., Fedorova, O. and Jonusauskas, G., *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2020**, *22*, 8146-8156.

[4] Nasriddinov, A.; Romyantseva, M.; Shatalova, T.; Tokarev, S.; Yaltseva, P.; Fedorova, O.; Khmelevsky, N.; Gaskov, A., *Nanomaterials*, **2020**, *10*, 915-927.

Благодарности – работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 20-73-00352).

e-mail: tolik.botezatu98@gmail.com

ДЕЗАГРЕГАЦИЯ НОВЫХ КАТИОННЫХ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ФТАЛОЦИАНИНОВ–ФОТОСЕНСИБИЛИЗАТОРОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ НЕИОНОГЕННОГО ПАВ TWEEN-80

Д.А. Буниц^a, А.Г. Мартынов^a, Е.А. Сафонова^a, Ю.Г. Горбунова^{a, b}, А.Ю. Цивадзе^{a, b}

^aИнститут физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, РФ

^bИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, РФ

Катионные фталоцианины обладают большим потенциалом применения в качестве фотосенсибилизаторов для антибактериальной фотодинамической терапии (АФДТ) [1]. Применение фталоцианинов-фотосенсибилизаторов ограничивает их агрегация в физиологических водных средах, обусловленная главным образом π - π -стекинг. Агрегация снижает эффективность генерации синглетного кислорода и, как следствие, общую фотодинамическую активность фотосенсибилизатора. Синтез фталоцианинов с объемными заместителями, препятствующими агрегации, зачастую протекает с низкими выходами. Поэтому, использование поверхностно-активных веществ является перспективным способом солюбилизации фотосенсибилизаторов в водных средах.

В настоящей работе синтезированы новые окта-(*n*-арилоксиметиламмонийалкил) замещенные фталоцианины (Рис. 1). Они умеренно растворимы в воде и обладают высокими квантовыми выходами генерации $^1\text{O}_2$ в ДМСО (> 30% каждый, а некоторые > 80%), в котором они находятся в мономерном состоянии. Однако, при переходе к водным средам, согласно данным ЭСП, наблюдается их существенная агрегация. Нами показано, что в присутствии избытка Tween-80 в водных растворах происходит разрушение агрегатов фталоцианинов и переход в мономерное состояние (Рис. 2).

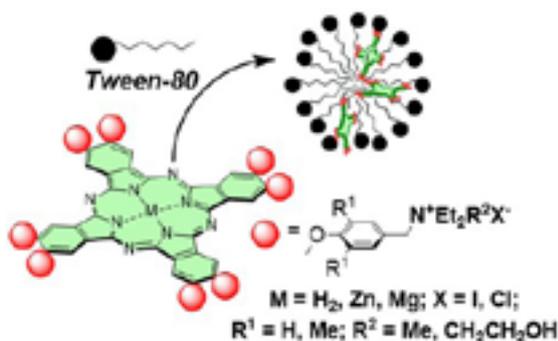


Рис. 1. Изученные фталоцианины и их инкапсуляция в мицеллы Tween-80.

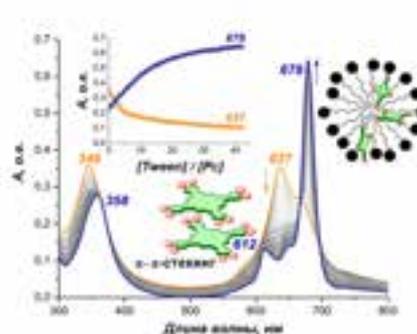


Рис. 2. Изменение спектров поглощения при увеличении концентрации Tween-80.

Таким образом, были получены новые катионные фталоцианины и подобраны условия их солюбилизации при помощи нетоксичного ПАВ Tween-80. Полученные результаты могут быть полезны для дезагрегации фотосенсибилизаторов на основе фталоцианинов в физиологических условиях.

[1] J. Kollar et. al., *J Med Chem*, **2020**, *63*, 7616-7632.

Благодарности – работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ №19-13-00410.

e-mail: bunin_dm@mail.ru



КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИЕ СВОЙСТВА ГЕТЕРОГЕНИЗИРОВАННЫХ ФОСФОНОВЫХ КОМПЛЕКСОНОВ

А.Р. Газизянова, Т.Н. Кропачева, В.И. Корнев

Удмуртский государственный университет, Ижевск, РФ

Органо-минеральные носители на основе (гидр)оксидов кремния, железа и алюминия, поверхность которых химически модифицирована комплексообразующими лигандами, находят широкое практическое применение в сорбции, хроматографии, катализе [1]. Целенаправленный синтез новых комплексообразующих материалов требует понимания закономерностей связывания ионов металлов закрепленными на поверхности лигандами, что в настоящее время еще недостаточно представлено в литературе. Целью настоящей работы являлось исследование процессов гетерогенного комплексообразования с участием ионов различных металлов (Pb(II), Cu(II), Zn(II), Ni(II), Co(II), Cd(II), Ca(II)) и иммобилизованных на поверхности бемита γ -AlO(OH) фосфоновых комплексонов (нитрилтри(метиленфосфоновая) кислота (НТФ), 1-гидроксидиэтилендифосфоновая кислота (ОЭДФ), N-гидроксиэтилимино-N,N-ди(метиленфосфоновая) кислота (ГЭИДФ), имино-N,N-диуксусная-N-метиленфосфоновая кислота (ИДУМФ)).

Синтезированные комплексообразующие носители были исследованы методами элементного анализа, кислотно-основного титрования, ИК-спектроскопии, РФЭС, ПЭМ, СЭМ, РФА, БЭТ [2]. Совокупность полученных данных доказывает участие во взаимодействии с поверхностью бемита только одной фосфоновой $-PO(OH)_2$ группы комплексонов, в то время как оставшиеся свободные функциональные группы могут принимать участие в связывании ионов металлов. На основании зависимости степени извлечения ионов металлов от кислотности среды был установлен состав и устойчивость комплексов, образующихся на поверхности по схеме $\equiv Al-H_n L + M^{2+} \leftrightarrow \equiv Al-LH_n - M^{2+i} + i H^+$, и проведено сопоставление полученных данных с литературными сведениями по гомогенному комплексообразованию в изучаемых системах. Устойчивость поверхностных комплексов ионов металлов несколько ниже (НТФ) или выше (ОЭДФ), чем аналогичных по составу комплексов в растворах. Комплексообразующая способность фосфоновых комплексонов на поверхности бемита, исследованная на примере НТФ и ОЭДФ, определяется природой металла и убывает в ряду Pb(II) > Cu(II) > Zn(II) \approx Ni(II) \approx Co(II) \approx Cd(II) > Ca(II), аналогично тому, как это имеет место в растворах. В ряду закрепленных фосфоновых комплексонов устойчивость поверхностных комплексов, изученная на примере Ni(II) и Cu(II), изменяется следующим образом: ИДУМФ > НТФ > ОЭДФ > ГЭИДФ, что согласуется с последовательностью констант устойчивости комплексонов этих металлов в растворах. Таким образом, результаты работы показывают наличие корреляции между процессами гомо- и гетерогенного комплексообразования с участием фосфоновых комплексонов. Полученные новые комплексообразующие носители могут найти применение для эффективного извлечения, концентрирования, нанесения ионов металлов при решении различных практических задач.

[1] Химия привитых поверхностных соединений/ Под ред. Г.В. Лисичкина. М.: Физматлит, 2003, 592 с.

[2] Кропачева Т.Н., Газизянова А.Р., Гильмутдинов Ф.З., *Журн. неорг. химии*, 2020, Т. 65, № 8, 1044-1054.

e-mail: alina.r.g@mail.ru, krop@uni.udm.ru



ОКСАЛАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ РОДИЯ С НЕБЛАГОРОДНЫМИ МЕТАЛЛАМИ КАК ПРЕДШЕСТВЕННИКИ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ

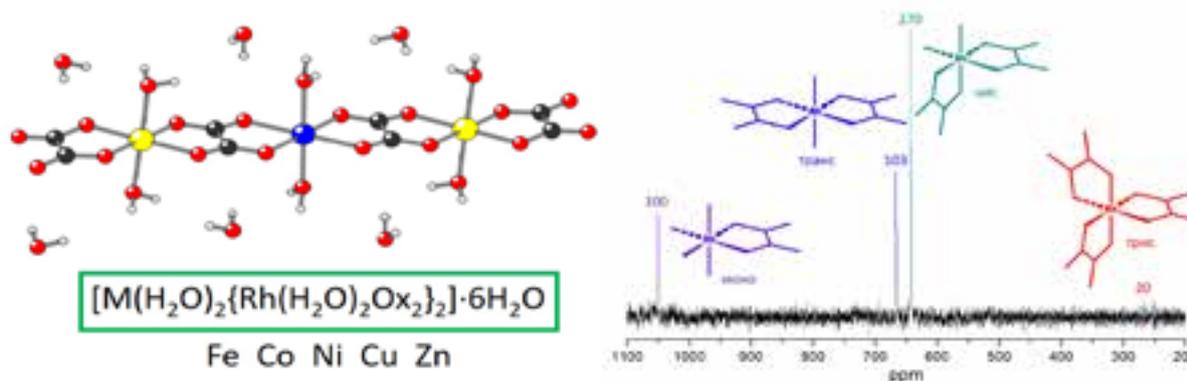
И.А. Гаркуль, А. Задесенец

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

Благородные металлы имеют высокое значение как катализаторы в промышленных процессах. Их высокая стоимость заставляет искать альтернативные подходы к созданию таких систем, в частности, частичной замене благородного компонента на 3d-металл. В ряде случаев биметаллические системы способны проявлять более высокую каталитическую активность за счет синергетических эффектов [1]. Большую роль играет морфология катализаторов, которая определяется выбором прекурсоров и способом получения конечных образцов. В качестве предшественников биметаллических систем могут выступать комплексные соединения, содержащие оба металла. Правильный выбор лиганда-восстановителя позволит выделять с помощью термического разложения гомогенный биметаллический продукт даже в инертной атмосфере при относительно низких (300 – 400°C) температурах [2, 3].

Исследование посвящено бисоксалатным комплексам родия с поздними 3d-металлами общего состава $M(\text{RhOx}_2)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{Fe, Co, Ni, Cu, Zn}$). В качестве промежуточных соединений также были получены две соли с натрием ($\text{NaRhOx}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{RhOx}_2(\text{OH}) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), и образующая их бисоксалатородиевая кислота $\text{HRhOx}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Разработана методика синтеза и определены кристаллические структуры всех указанных веществ. Соединения с 3d-металлами состоят из трехядерных комплексов. В растворе с помощью ЯМР-спектроскопии на изотопе ^{103}Rh были изучены все формы $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_x\text{Ox}_y]^z$, и было показано, что при двукратном соотношении $\text{Rh}:\text{Ox}$ при упаривании раствора в твердую фазу выделяется только транс- $\text{Na}[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Ox}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Изучены термические свойства в восстановительной (H_2), инертной (He), и окислительной (O_2) атмосферах. В атмосферах H_2 и He происходит восстановление обоих металлов, а в атмосфере O_2 металлы сначала частично восстанавливаются, подобно случаю в He , а затем переходят в оксидную форму.



[1] A. Zadesenets, I. Garkul, E. Filatov and et al., *J. Therm. Anal. Calorim.*, **2019**, 138, 111-121.

[2] I. Garkul, A. Zadesenets, P. Plyusnin and et al, *Russ. J. Inorg. Chem.*, **2020**, 65, 1571-1576.

[3] I. Garkul, A. Zadesenets, I. Korolkov and et al, *J. Struct. Chem.*, **2020**, 61, 719-726.

e-mail: garkul@niic.nsc.ru



ОКТАЭДРИЧЕСКИЕ КОМПЛЕКСЫ ВОЛЬФРАМА С Р-ДОНОРНЫМИ ЛИГАНДАМИ

А.Д. Гассан^{a, b}, А.А. Иванов^b, М.А. Шестопапов^b

^aНовосибирский государственный университет, Новосибирск, РФ

^bИнститут неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, РФ

В последние десятилетия химия металлокластерных комплексов привлекает все больше внимания исследователей в связи с разнообразием областей их потенциального применения. Так, детально изученные кластерные комплексы рения $[\text{Re}_6\text{Q}_8\text{L}_6]^n$ (Q = S, Se, Te, L = CN, органические лиганды) показали высокую рентгеноконтрастность наряду с низкой токсичностью как *in vivo*, так и *in vitro*. В то же время высокая стоимость и низкая распространенность рения снижает потенциал применения таких соединений, что делает вопрос о синтезе и применении в данной области более дешевых аналогов достаточно актуальным. В связи с чем предлагается рассмотреть кластерные комплексы вольфрама, для которых в настоящее время известно только одно водорастворимое соединение – $[\text{W}_6\text{S}_8(\text{CN})_6]^{6-}$.

В данной работе представлены синтез, характеристика и изучение некоторых свойств новых халькогенидных кластерных комплексов вольфрама $[\text{W}_6\text{Q}_8\text{L}_6]$, где Q = S, Se для L = $\text{Ph}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{COOH}$ и Q = S для L = $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_4\text{CN})_3$ (Рис. 1). Все полученные соединения охарактеризованы набором физико-химических методов анализа, в том числе РСА и ЯМР-спектроскопией. Изучена возможность перевода представленных комплексов в водорастворимую форму: показана устойчивость нитрильной группы координированного лиганда к различным видам гидролиза и легко осуществляемый обратимый переход из нейтральной в анионную форму для комплекса с $\text{Ph}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{COOH}$. Полученные водорастворимые комплексы также охарактеризованы различными физико-химическими методами, в том числе масс-спектрометрией и РСА. Для них изучены окислительно-восстановительные свойства методом ЦВА, стабильность в водном растворе, а также проведены эксперименты по определению цитотоксичности соединений методом двойного окрашивания.

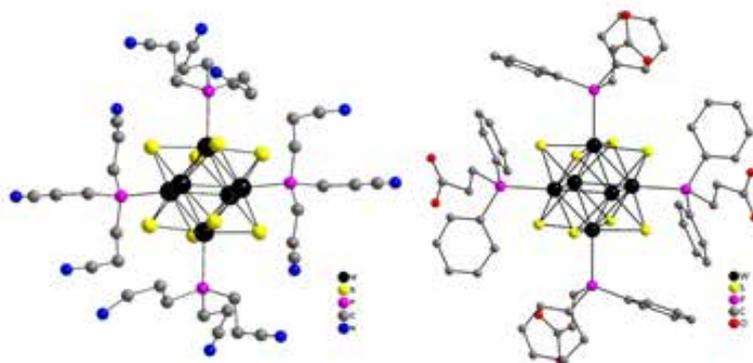


Рис. 1. Кристаллическая структура $[\text{W}_6\text{S}_8(\text{P}(\text{C}_2\text{H}_4\text{CN})_3)_6]$ (слева) и $[\text{W}_6\text{S}_8(\text{Ph}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{COOH})_6]$ (справа)

Благодарности – Российский научный фонд (грант 19-73-20109)

e-mail: a.gassan@g.nsu.ru, ivanov338@niic.nsc.ru, shtopy@niic.nsc.ru

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ Cu(II), Co(II), Ni(II) И Mn(II) НА ОСНОВЕ БИС-4',6'-ДИМЕТИЛ-ПИРИМИДИЛГИДРАЗОНА 2,6-ДИФОРМИЛ-4-МЕТИЛФЕНОЛА

К.Б. Гишко, В.В. Луков, Л.Д. Попов, И.Н. Щербаков, Ю.П. Туполова

Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, РФ

Синтез и физико-химическое исследование би- и полиядерных координационных соединений переходных металлов является актуальным направлением современной координационной химии, в частности благодаря их магнитным свойствам. Наиболее удобными моделями для подобных исследований являются комплексы на основе бис-гидразонов 2,6-диформил-4-R-фенолов. Ранее в наших исследованиях [1, 2] было проведено экспериментально-теоретическое изучение влияния пиридинового фрагмента на строение и магнитные свойства комплексов Cu(II) на основе 4-метил-2,6-бис{[2-(4,6-диметил-пиридин-2-ил)гидразоно]метил}фенола. Было показано, что данные соединения характеризуются нетривиальным магнетохимическим поведением по сравнению с комплексами Cu(II) аналогичного строения, полученных на основе других бис-гетарилгидразонов 2,6-диформил-4-метилфенола. Для дальнейшего исследования магнито-структурных корреляций в металлохелатах, содержащих пиридиноновый фрагмент, нами были синтезированы новые соединения Co(II), Ni(II) и Mn(II) общей формулой $[M_2(H_2L)_2 \cdot 2H_2O] \cdot 2ClO_4$, где H_2L – монодепротонированная форма лиганда. Полученные соединения имеют изоструктурное строение. Кристаллическая структура комплексов Co(II) и Mn(II) представлена на рисунке 1.

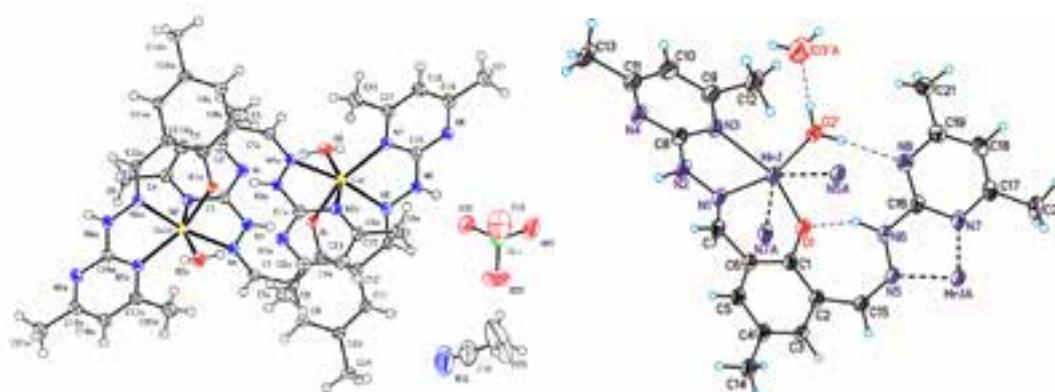


Рис. 1. Кристаллические структуры комплексов Co(II) (слева) и Mn(II) (справа)

Магнетохимическое исследование металлохелатов показало, что соединения Co(II) и Mn(II) проявляют замедленную динамическую релаксацию магнитной восприимчивости в переменном магнитном поле в области 2 К, что указывает на то, что данные металлохелаты могут проявлять свойства молекулярных магнетиков.

[1] V.V. Lukov, A.A. Tsaturyan and Y.P. Tupolova, *Mendeleev Communications*, **2019**, 29, 43-46.

[2] V.V. Lukov, A.A. Tsaturyan and Y.P. Tupolova, *Journal of Molecular Structure*, **2020**, 1199, 126952.

e-mail: gishko@sfedu.ru



КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ – ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ПРЕДШЕСТВЕННИКИ ПОРИСТЫХ НАНОСПЛАВОВ

М.В. Гладышева^{a, b}, П. Плюснин^b, Ю. Шубин^b, А. Ведягин^c, С. Корнев^b

^a Новосибирский государственный университет, Новосибирск, РФ

^b Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН, Новосибирск, РФ

^c Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, РФ

Наноразмерные твёрдые растворы (наносплавы), содержащие два и более металла, обладают уникальными физико-химическими свойствами, выгодно отличающимися от свойств монометаллов. Наносплавы с пористой структурой привлекают особый интерес благодаря отличительным особенностям таким, как развитая удельная поверхность, высокая электропроводимость, сеть каналов. В силу этого пористые наносплавы применяются в качестве активной составляющей во многих системах. В частности, пористые наносплавы используются в химических источниках тока, катализаторах утилизации выхлопных газов, промышленно важных каталитических процессах. Перспективным подходом для создания пористых наносплавов является термолиз специально приготовленных многокомпонентных соединений–предшественников, в качестве таких предшественников могут выступать двойные комплексные соли (ДКС), в которых компоненты сплава «перемешаны» на молекулярном уровне, что способствует формированию, в процессе термолиза, гомогенных частиц твёрдого раствора. Использование изоструктурных ДКС позволяет синтезировать твёрдые растворы ДКС, содержащие три и более металла с варьируемым соотношением. Наличие в координационной сфере лигандов, выделяющихся в процессе термического разложения в виде газообразных продуктов, позволяет получать пористый наносплав без примесей побочных продуктов. Термолиз в восстановительной атмосфере даёт возможность проведения термического разложения ДКС при сравнительно низких температурах 250–300 °С, что обеспечивает возможность получения частиц наносплава меньшего размера.

В работе представлены синтез и исследование свойств ДКС $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{Ir}(\text{NO}_2)_6]$ и $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]$ и их твёрдых растворов $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{Ir}(\text{NO}_2)_6]_{1-2x}[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]_{2-2x}$.

Синтезированные ДКС и их твёрдые растворы исследованы набором физико-химических методов анализа (РСА, РФА, синхронный термический анализ, элементный анализ, ИК-спектроскопия). Изучены процессы термолиза ДКС в различных атмосферах. Показана возможность синтеза пористых наносплавов в системах Pd-Rh, Pd-Ir, Pd-Ir-Rh. Проведено исследование структурных и морфологических свойств образующихся би- и триметаллических наносплавов.

Синтезированные координационные предшественники были использованы для синтеза сплавных наночастиц на поверхности оксидного носителя $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Активность и стабильность полученных каталитических образцов испытаны в модельных реакциях окисления СО и гидрогенолиза С-С связи.

Благодарности – работа выполнена при поддержке гранта РНФ – 21-13-00414.

e-mail: m.gladysheva@g.nsu.ru, plus@niic.nsc.ru, shubin@niic.nsc.ru, vedyagin@catalysis.ru, korenev@niic.nsc.ru.

МОДЕЛИРОВАНИЕ КИНЕТИКИ ЗАТУХАНИЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ В СМЕШАННОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСАХ ТЕРБИЯ И ЕВРОПИЯ С CH_3^- , CF_2H^- И CF_3^- ЗАМЕЩЕННЫМИ 1,3-ДИКЕТОНАМИ.

В.Е. Гончаренко^а, Ю.А. Белоусов^{а,б}, И.В. Тайдаков^б

^аМосковский Государственный Университет имени М.В.Ломоносова,
Химический факультет, Москва, Россия

^бФизический Институт Академии Наук имени П.Н. Лебедева РАН, Москва, Россия

Смешаннометаллические комплексы лантанидов представляют собой сравнительно новый круг объектов, интересных с практической точки зрения. Они могут применяться в качестве люминофоров с настраиваемыми цветовыми координатами, источников белого света, люминесцентных термометров и химических сенсоров. Работа перечисленных материалов определяется эффективностью и кинетическими параметрами переноса энергии возбуждения в системе лиганд-лантанид¹-лантанид², причем эффективность переноса энергии с одного иона лантанида на другой существенно зависит от расстояния между атомами металлов в структуре.

В настоящей работе синтезирована серия смешаннометаллических комплексов $[(\text{Ln}^1_x \text{Ln}^2_{1-x} \text{L}^{1-3}(\text{H}_2\text{O})_2)]$, где $\text{Ln}^1, \text{Ln}^2 = \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Gd}$, а $\text{L}^1 = 1$ - $(1,5$ -диметил-1Н-пиразол-4-ил)-1,3-бутандион, $\text{L}^2 = 1$ - $(1,5$ -диметил-1Н-пиразол-4-ил)-4,4-дифтор-1,3-бутандион[1], $\text{L}^3 = 1$ - $(1,5$ -диметил-1Н-пиразол-4-ил)-4,4,4-трифтор-1,3-бутандион. Небольшое расстояние между атомами лантанидов в структуре и вид кинетических зависимостей затухания люминесценции свидетельствует о наличии переноса энергии возбуждения с Tb^{3+} на Eu^{3+} . Для учета переноса энергии при теоретическом описании кинетических кривых была разработана и использована модель одностороннего переноса энергии, что привело к высокому качеству описания экспериментальных данных.

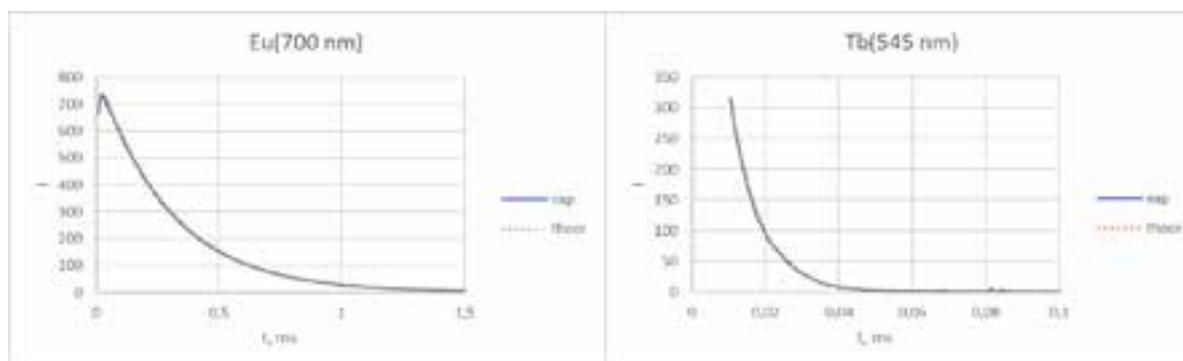


Рис. 1,2. Соответствие разработанной теоретической модели экспериментальным данным затухания люминесценции на примере комплекса $[\text{Eu}_{0.25}\text{Tb}_{0.75}\text{L}^2_3(\text{H}_2\text{O})_2]$

[1] V.E.Gontcharenko, M.A. Kiskin, V.D Dolzhenko, V.M. Korshunov, I.V. Taydakov, Y.A. Belousov, *Molecules*, **2021**, 26, 2655.

Благодарности – работа выполнена при поддержке РФФИ в рамках проекта № 20-33-70208.

e-mail: victo.goncharenko@gmail.com

КОМПЛЕКСЫ СКАНДИЯ С ПИНЦЕРНЫМИ ННС-ЛИГАНДАМИ, СОДЕРЖАЩИМИ АНИОННЫЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ГРУППЫ

Г.А. Гурина^{a,b}, А. Маркин^a, А. Трифонов^{b,c}

^aНациональный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, РФ

^bИнститут металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Нижний Новгород, РФ

^cИнститут элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, РФ

Исследование роли N-гетероциклических карбенов (NHC) в катализе является одним из магистральных направлений развития металлоорганической химии. Данные соединения обладают высоким каталитическим потенциалом как сами по себе, так и в комплексах с металлами, где NHC выступают в роли лигандов.

В ходе работы были синтезированы пинцерные ННС-пролиганды, функционализированные объемными N-феноксидными фрагментами. С помощью ¹H спектроскопии ЯМР было проведено сравнение σ-донорной способности соответствующих карбеновых лигандов.

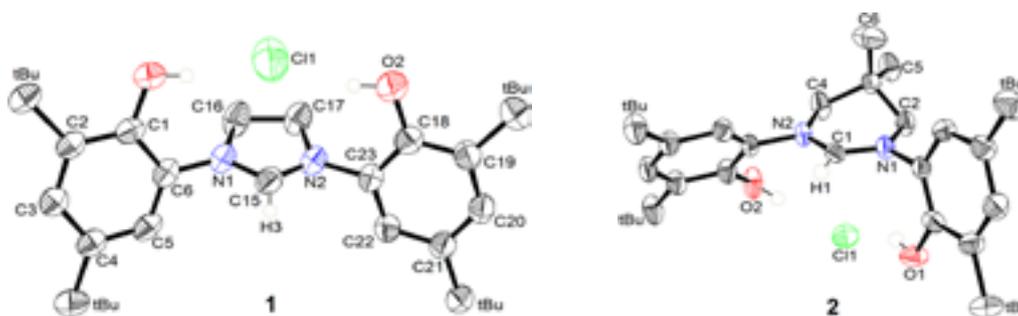


Рис. 1. Пинцерные ННС-пролиганды 1–2

По реакции хлорида тетрагидропиримидиния **2** с трис(алкильным) комплексом скандия были получены соответствующие хлоридные комплексы скандия, содержащие координированные основания Льюиса (ТГФ или пиридин). Кроме того, обработка полученной соли тетрагидропиримидиния сильным основанием ($\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$) с последующим добавлением трис(алкильного) производного скандия позволила получить димерный алкильный комплекс скандия с выходом 66%.

С целью исследования влияния размера цикла ННС на реакционную способность металлокомплексов был получен хлоридный комплекс скандия с лигандом на базе дигидроимидазола. На основе полученных комплексов скандия были разработаны каталитические системы для проведения реакций полимеризации 1-алкенов, а также для атом-экономных реакций межмолекулярной гидрофункционализации алкенов.

[1] С. Smith, M. Narouz, P. Lummis, I. Singh, A. Nazemi, С.-Н. Li and С. Crudden, *Chem. Rev.* **2019**, *119* (8), 4986–5056.

Благодарности – исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-90191.

e-mail: live_love_peace@mail.ru, trif@iomc.ras.ru

РЕАКЦИИ ПЕНТАФОСФАФЕРОЦЕНА С ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛЬНЫМИ КОМПЛЕКСАМИ ЛАНТАНОИДОВ: ВОССТАНОВИТЕЛЬНАЯ ДИМЕРИЗАЦИЯ И НУКЛЕОФИЛЬНОЕ ПРИСОЕДИНЕНИЕ

А.Г. Дёмкин^{a,b}, Т. Сухих^b, С. Конченко^{a,b}

^aНовосибирский государственный университет, Новосибирск, РФ

^bИнститут неорганической химии им. А.В. Николаева, Новосибирск, РФ

Известно, что взаимодействие пентафосфаферроцена $[\text{Cp}^*\text{FeP}_5]$ с самароценами $[(\text{C}_5\text{Me}_4\text{R})_2\text{Sm}(\text{thf})_2]$ ($\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$; $\text{R} = \text{Me}$, $n\text{-Pr}$; thf - тетрагидрофуран) приводит к восстановительной димеризации фрагмента P_5^- в P_{10}^{2-} и образованию гетерометаллических полифосфидных комплексов (Схема 1, левая часть) [1]. Кроме того, было показано, что обработка $[\text{Cp}^*\text{FeP}_5]$ сильными нуклеофилами приводит к присоединению последних к циклу P_5 (Схема 1, правая часть) [2].

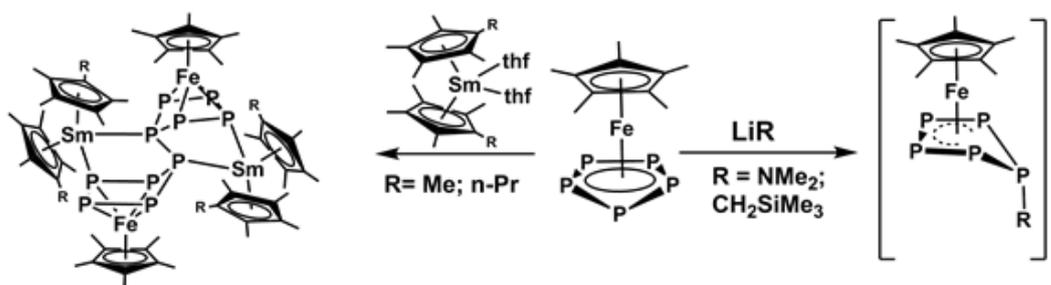


Схема 1

До настоящего времени восстановительная димеризация $[\text{Cp}^*\text{FeP}_5]$ в реакциях с лантаноценами наблюдалась только для самария. В попытке расширить круг лантаноидов было изучено взаимодействие $[\text{Cp}^*\text{FeP}_5]$ с $[\text{Cp}^*_2\text{Ln}(\text{BPh}_4)]$ ($\text{Ln} = \text{Nd}$, Tb , Dy , Ho , Tm) при восстановлении KC_8 , а также с $[\text{Cp}'''_2\text{Ln}]$ ($\text{Ln} = \text{Dy}$, Tm ; $\text{Cp}''' = \text{C}_5\text{H}_2(\text{Bu})_3$), генерируемыми в растворе восстановлением $[\text{Cp}'''_2\text{LnI}]$.

Было установлено, что взаимодействие $[\text{Cp}^*\text{FeP}_5]$ с $[\text{Cp}^*_2\text{Ln}(\text{BPh}_4)]/\text{KC}_8$ приводит к восстановительной димеризации P_5^- . В результате получен ряд гетеро-d/f-металлических комплексов $\{[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Ln}\}_2(\text{P}_{10})(\text{FeCp}^*)_2\}$ (Схема 2, левая часть). Взаимодействие же $[\text{Cp}'''_2\text{Ln}]$ с $[\text{Cp}^*\text{FeP}_5]$ привело не к восстановлению, а к нуклеофильной атаке кольца P_5 атомом углерода депротонированного *tert*-бутильного заместителя в Cp''' (Схема 2, правая часть). В докладе обсуждаются особенности изученной химии, структурные особенности, магнитные и люминесцентные свойства полученных гетеро-d/f-металлических комплексов.

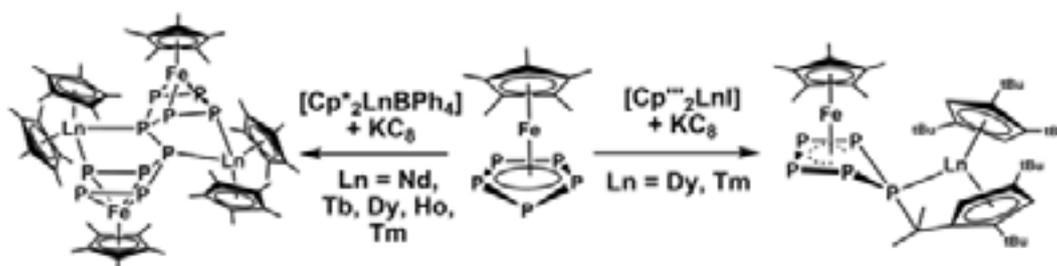


Схема 2

[1] T. Li, M. T. Gamer, M. Scheer, S. N. Konchenko and P. W. Roesky, *Chem. Commun.*, **2013**, 49, 2183.

[2] E. Mädl, M. V. Butovskii, G. Balázs, et al. *Angew. Chemie Int. Ed.*, **2014**, 53, 7643–7646.

Благодарности – авторы благодарят РФФИ (проект №19-03-00568)

e-mail: demag@niic.nsc.ru, sukhikh@niic.nsc.ru, konch@niic.nsc.ru



СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ СОРБЦИОННЫХ И МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИХ КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

В.А. Дубских, А.А. Лысова, Д.Н. Дыбцев

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

Ранее было показано, что использование мостиковых гетероциклических лигандов, содержащих серу, приводит к улучшению сорбционных характеристик металл-органических координационных полимеров МОКП на их основе за счет дополнительных индукционных диполь-дипольных взаимодействий между молекулами субстрата и легко поляризуемым гетероатомом [1,2]. Кроме того, богатые электронами тиофенсодержащие лиганды должны благоприятствовать обменным взаимодействиям между парамагнитными центрами (ионами 3d металлов) в структуре координационного полимера. В настоящей работе были синтезированы одно-, двух- и трёхмерные координационные полимеры на основе Co^{2+} или Ni^{2+} и 2,2'-битиофен-5,5'-дикарбоновой кислоты (H_2btdc) в качестве мостикового лиганда.

В структуре соединений на основе ионов кобальта(II) имеются трёхъядерные строительные блоки $\{\text{Co}_3(\text{RCOO})_6\}$ схожего строения, которые соединены между собой мостиковыми органическими лигандами в трёхмерные пористые каркасы. Были проведены измерения изотерм адсорбции N_2 , O_2 , CO , CO_2 и CH_4 при различных температурах и рассчитана селективность адсорбции для бинарных газовых смесей по разным моделям, в том числе и по модели IAST. Координационный полимер на основе ионов никеля(II) представляет собой пример взаимного переплетения сетчатых мотивов в двух независимых направлениях. Были проведены измерения магнитных восприимчивостей этих соединений в диапазоне температур 1.77 – 330 К в магнитных полях до 10 кОе. При анализе результатов были выявлены корреляции магнитных свойств со структурными особенностями исследуемых координационных полимеров.

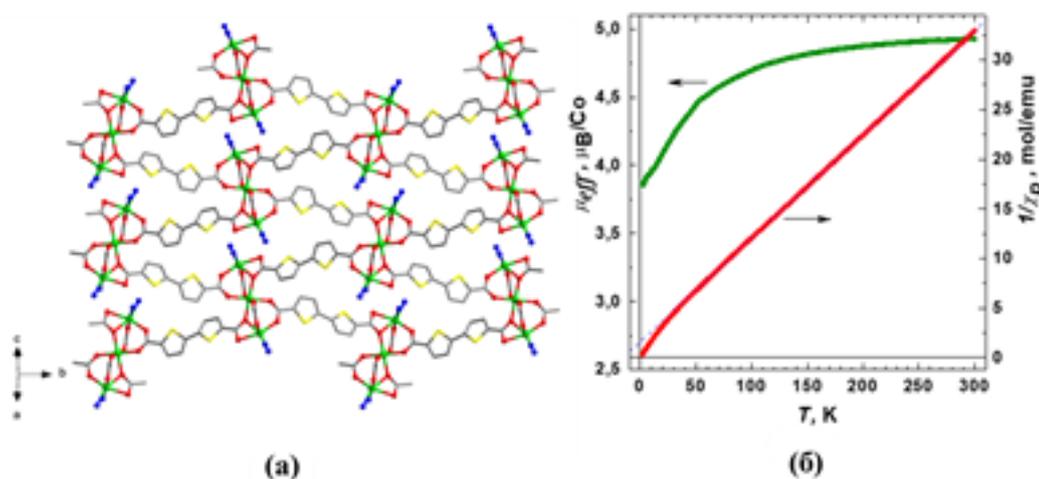


Рис. 1. Проекция (а) и температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости $1/\chi_p$ и эффективного магнитного момента μ_{eff} на один ион кобальта (б) координационного полимера $[\text{Co}_3(\text{btdc})_3(2,2'\text{-bpy})_2]\cdot 4\text{DMF}$

1. P.A. Demakov, S.S. Volynkin, D.G. Samsonenko et al., *Molecules*, **2020**, 25, 4396.
2. V.A. Bolotov, K.A. Kovalenko, D.G. Samsonenko et al., *Inorg. Chem.*, **2018**, 57, 5074-5082.

Благодарности – работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 18-13-00203).

e-mail: dubsikh@niic.nsc.ru, lysova@niic.nsc.ru, dan@niic.nsc.ru.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ АЦЕТАТНЫХ ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ ПАЛЛАДИЯ (II)

М.А. Дюжева^a, И. Якушев^b

^aРХТУ им. Д.И. Менделеева, Высший химический колледж РАН, Москва, РФ

^bИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, РФ

Гетерометаллические комплексы на основе палладия представляют практический интерес в качестве перспективных исходных соединений для получения смешанно-металлических катализаторов [1, 2]. В большинстве изученных соединений палладия (II) с переходными металлами содержатся гидроксильные, галогенидные и/или органические N- и P-донорные лиганды, существенно осложняющие процедуру приготовления комплексных полиметаллических катализаторов.

К возможным перспективным исходным соединениям могли бы быть отнесены гетеро-металлические комплексы палладий (II) – переходный металл с легко удаляемыми, например, карбоксильными, лигандами (ацетатом, пивалатом и т.п.).

В работе синтезированы и выделены в кристаллическом состоянии индивидуальные гетерометаллических комплексов палладия (II) с редкоземельными (Рис. 1 – $\text{Pd}_3\text{La}_2(\text{OAc})_{12}\cdot 4\text{HOAc}$) и щелочноземельными металлами (Ca, Sr, Ba) [3], и показано, что взаимодействие комплекса $[\text{PdCa}(\text{OOCMe})_4]$ с бидентатными N-донорными лигандами (такими как 2,2'-дипиридил) в среде неводных растворителей приводит не только к ожидаемому распаду исходного комплекса-фонарика на монометаллические фрагменты, но и образованию новых триядерных комплексов, например, как приведённый на рис. 2.

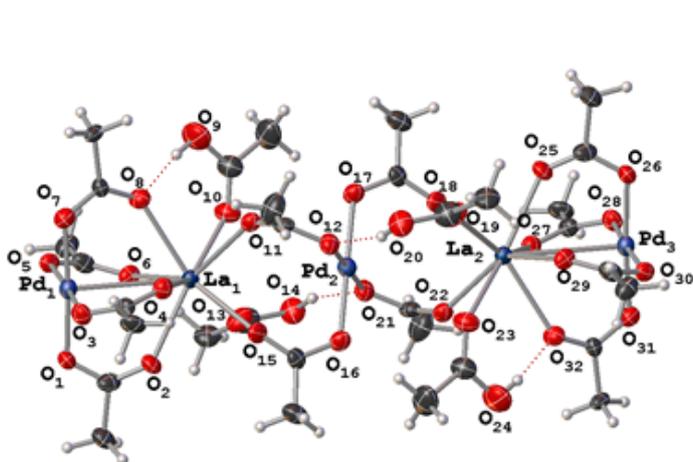


Рис. 1. Структура $\text{Pd}_3\text{La}_2(\text{OAc})_{12}\cdot 4\text{HOAc}$

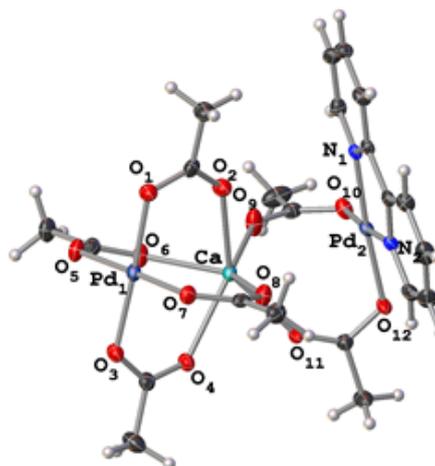


Рис. 2. Структура $\text{Pd}(\text{OAc})_4\text{Ca}(\text{OAc})_2\text{Pd}(\text{bpy})$

Во всех комплексах наблюдается структурный фрагмент «китайского фонарика», который может или разрушаться на стадиях взаимодействия комплекса с N-донорными лигандами или видоизменяться, сохраняя мостиковые ацетатные лиганды.

[1] Ershov B.G., Anan'ev A. V., Abkhalimov E. V. *et al. Nanotechnologies Russ.* 2011, **6**, No 5, P. 323–329.

[2] Машковский И.С., Ткаченко О.П. и др. *Кинетика и катализ* 2009, **60**, 6, стр. 798–805.

[3] Kozitsyna N.Yu., Nefedov S.E., Yakushev I.A., Dobrokhotova Z.V., Vargaftik M.N., Moiseev I.I. *Mend. Comm.* 2007, V. 17, № 5. pp. 261-263.

e-mail: duzheva.maria@mail.ru, cs68@mail.ru



ДИЗАЙН И СИНТЕЗ ЦИТОТОКСИЧНЫХ КОМПЛЕКСОВ МЕДИ(II) НА ОСНОВЕ ОЛИГОПИРИДИНОВ И ТЕТРАЗОЛОВ

Ю.А. Еремина^{a,b}, К.С. Смирнова^a, Е.В. Лидер^a

^a*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, РФ*

^b*Научно-исследовательский институт молекулярной биологии и биофизики – структурное подразделение ФИЦ ФТМ, Новосибирск, РФ*

Разнолигандные комплексы меди(II) с производными тетразола и олигопиридина представляют особый интерес как потенциальные противоопухолевые агенты по нескольким причинам. Во-первых, известно, что медь является лимитирующим фактором в процессе развития опухоли (рост, ангиогенез и метастазирование), подобная метаболическая особенность делает опухоль уязвимой и может быть использована в терапии. Во-вторых, существуют многочисленные публикации о значимости тетразолов в области медицины, особенно при разработке различных противоопухолевых средств. В-третьих, открытие нуклеазной активности $[\text{Cu}(\text{phen})_2]^{2+}$ Д. Сигманом и коллегами сделало комплексы меди на основе 1,10-фенантролина распространенным объектом исследований в химической биологии. Эти факты подтверждают, что дизайн и синтез комплексов меди(II) с олигопиридинами и тетразолами перспективен с точки зрения медицинской химии.

В рамках данной работы синтезирован и охарактеризован ряд цитотоксичных разнолигандных комплексов меди(II) с производными тетразола (5-фенил-1Н-тетразол (НЛ), 5-метил-1Н-тетразол, 5-бензил-1Н-тетразол) и олигопиридина (2,2'-бипиридин, 1,10-фенантролин, 4,4'-диметил-2,2'-бипиридин, 4,7-диметил-1,10-фенантролин (dmphen), 1,10-фенантролин-5,6-дион (phendione)). Полученные соединения охарактеризованы с помощью элементного и рентгенофазового анализа, ИК- и ЭПР-спектроскопии, термогравиметрии. Молекулярные и кристаллические структуры некоторых соединений установлены с помощью рентгеноструктурного анализа. Поведение комплексов в растворе исследовано с помощью масс-спектрометрии и оптической спектроскопии.

Исследование цитотоксической активности проводилось на клеточных линиях Hep2 (карцинома гортани), MCF-7 (аденокарцинома молочной железы) и HepG2 (гепатокарцинома) с помощью прибора IN Cell Analyzer 2200. Цитотоксический эффект после 48 часов инкубации наблюдается для всех комплексов в диапазоне концентраций от 0,1 до 100 мкМ. В частности, $[\text{Cu}_2(\text{dmphen})_2(\text{L})_4]$ и $[\text{Cu}(\text{phendione})(\text{L})_2]$ обладают более высокой цитотоксичностью, чем цисплатин и карбоплатин в отношении всех использованных клеточных линий. В ходе исследований выявлена зависимость токсичности от структуры олигопиридиновых лигандов, которая возрастает при переходе от бипиридиновых к фенантролиновым лигандам. Кроме того, для ряда соединений с помощью оптической спектроскопии показана способность связывания с ДНК.

Благодарности – исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-90092.

e-mail: julia1995@ngs.ru



ОСОБЕННОСТИ КООРДИНАЦИИ 1*H*-ТЕТРАЗОЛ-5-УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ В КОМПЛЕКСАХ МАРГАНЦА(II) И ЦИНКА(II) С ОЛИГОПИРИДИНОВЫМИ ЛИГАНДАМИ

Е.А. Ермакова^{a,b,c}, Ю.А. Еремина^{a,b,c}, Л.С. Ключова^c, Е.В. Лидер^{a,b}

^aНовосибирский государственный университет, Россия

^bИнститут неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия.

^cНаучно-исследовательский институт молекулярной биологии и биофизики – структурное подразделение ФИЦ ФТМ, Новосибирск, Россия

Наличие у производных тетразола четырех атомов азота в цикле, способных к координации, определяет разнообразие получаемых комплексных соединений с данным типом лигандов. В 1*H*-тетразол-5-уксусной кислоте присутствуют атомы кислорода карбоксильной группы, которые также могут участвовать в координации к атомам металлов, что увеличивает координационные возможности лиганда. Кроме того, тетразолы проявляют разнообразную биологическую активность. Поэтому синтез, характеристика и изучение биологических свойств комплексов на основе тетразолов является актуальной задачей.

В рамках работы синтезирован и охарактеризован ряд смешаннолигандных соединений Mn(II) и Zn(II) с 1*H*-тетразол-5-уксусной кислотой (tza) и олигопиридиновыми лигандами (1,10-фенантролин (phen), 1,10-фенантролин-5,6-дион (phendione), 4,7-диметил-1,10-фенантролин (dmphen), 2,2'-бипиридин (bipy), 4,4'-диметил-2,2'-бипиридин (dmbipy)). Методом рентгеноструктурного анализа установлены структуры комплексов [Mn₂(H₂O)₆(tza)₂]·6H₂O (1), [Mn(bipy)(H₂O)₂(tza)] (2), {[Zn(dmphen)(H₂O)₂(tza)]·2H₂O}_n (3), {[Zn(dmbipy)(tza)]·H₂O}_n (4). Для 1*H*-тетразол-5-уксусной кислотой проведены квантово-химические расчеты DFT, в частности, рассчитаны атомные заряды по методам Малликена, Хиршфельда и Бэйдера. Исследована цитотоксическая активность комплексов и исходных соединений на клеточных линиях HepG-2 (клетки гепатоцеллюлярной карциномы) и MCF-7 (клетки карциномы молочной железы).

В биядерном комплексе (1) 1*H*-тетразол-5-уксусная кислота выполняет мостиковую функцию, связывая два атома марганца(II) между собой, и координируется атомами N(1) и N(2) тетразольного цикла, также в координации участвует атом кислорода карбоксильной группы. В комплексе (2), который в отличие от (1) является мооядерным, tza координируется только бидентатно-циклическим способом атомом N(1) тетразольного цикла и атомом кислорода карбоксильной группы. Комплексы (3) и (4) являются полимерными цепочками за счет мостиковой функции тетразольного цикла, который координируется атомами N(1) и N(4). Однако в соединении (4) в координации также участвует атом кислорода карбоксильной группы, тем самым 1*H*-тетразол-5-уксусная кислота координируется тридентатно. Таким образом, в полученных соединениях 1*H*-тетразол-5-уксусная кислота может координироваться бидентатно-мостиковым способом, бидентатно-циклически или тридентатно.

Благодарности – работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда (грант №20-73-10207).

e-mail: ermakova2299@gmail.com



ЭЛЕКТРОНОГРАФИЧЕСКОЕ И МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСА ГЕМИПОРФИРАЗИНА С КОБАЛЬТОМ

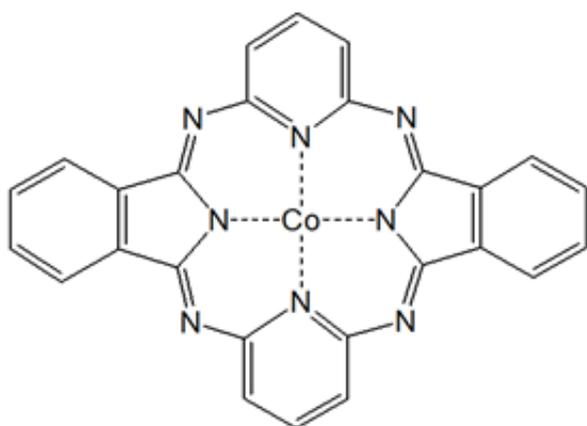
А.В. Ерошин, Ю.А. Жабанов, С.А. Шлыков

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, РФ

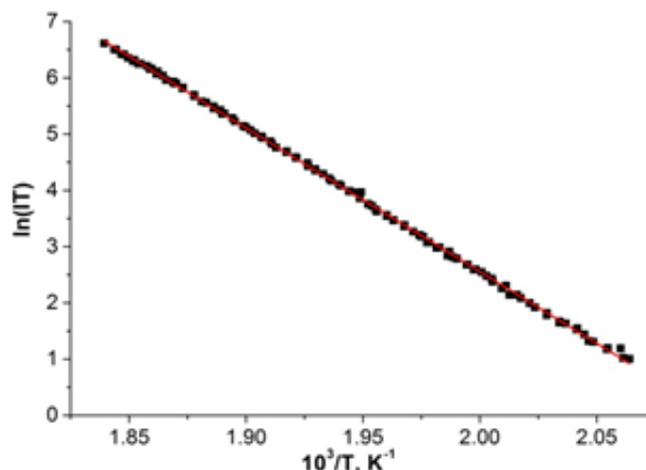
Гемипорфиразины и их металлокомплексы представляют особый интерес как оптические ограничители, нелинейно-оптические и фотоэлектронные материалы. Для проведения технологических процессов микро- и нанoeлектроники полезны данные о строении и энергетике молекул.

В данной работе проведено масс-спектрометрическое исследование гемипорфиразина кобальта (Рисунок 1а) **СоНр** эффузионным методом Кнудсена. Было установлено, что в интервале температур $T = 481-544$ К происходил конгруэнтный переход в газовую фазу. В данном диапазоне температур была получена температурная зависимость интенсивности молекулярного иона (Рисунок 1б). Зависимость $\ln(I/T) = f(1000/T)$ близка к прямой линии (коэффициент корреляции составил 0.999). Энтальпия сублимации **СоНр** рассчитана с помощью линейной регрессии с использованием уравнения Клапейрона-Клаузиуса и составила 212(2) кДж/моль.

Для определения структуры свободной молекулы **СоНр** был проведен совместный электронографический/масс-спектрометрический (ЭГ/МС) эксперимент при температуре 634(5) К. Проведена обработка его результатов с использованием программы UNEX 1.6. Наименьший фактор рассогласования (R_r) был достигнут в случае использования модели с симметрией C_{2v} и составил $R_r = 5.3$ %. Согласно результатам квантово-химического расчета РВЕ0/pcseg-2 и по данным электронографии молекула **СоНр** имеет седлообразное искажение.



1a



1б

Благодарности – работа выполнена при поддержке гранта Президента Российской Федерации (проект МК-586.2020.3)

e-mail: zhabanov@gmail.com, Alexey.Yeroshin@gmail.com



МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ ИОДТЕРЕФТАЛЕВОЙ КИСЛОТЫ: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА

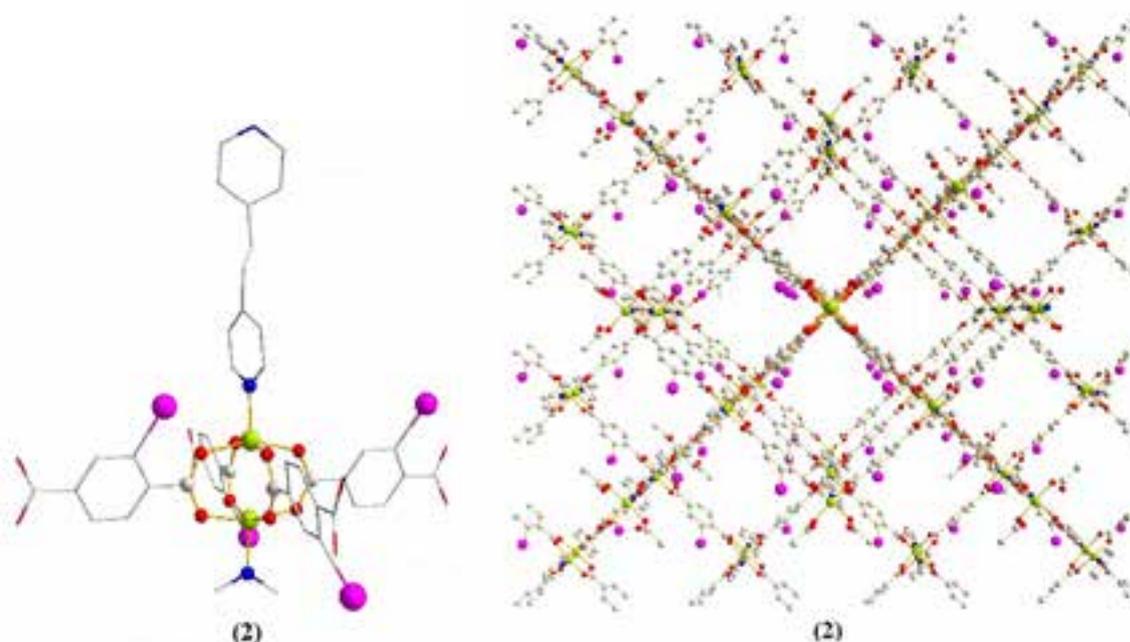
А.С. Загузин^{a, b}, С.А. Адонин^{a, b}

^aИнститут неорганической химии им А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, РФ

^bЮжно-Уральский государственный университет, Челябинск, РФ

Химия металлорганических координационных полимеров (МОКП) интенсивно развивается на протяжении последних двух десятилетий. Основными областями применения МОКП является сорбция, хранение и разделение газов, сенсорные устройства, катализ и др. Дальнейшее развитие химии МОКП подразумевает функционализацию получаемых соединений за счёт использования специфических линкеров или строительных блоков, которые определяют возможные области применения и физико-химические свойства координационных полимеров. В качестве таких строительных блоков нами были выбраны галогензамещённые ароматические лиганды, в частности 2-йодтерефталевая кислота.

Разработаны методы синтеза новых МОКП $[\text{Zn}_2(\text{bdc-I})_2\text{dabco}]$ (1) ($\text{H}_2\text{bdc-I}$ = 2-йодтерефталевая кислота, dabco = 1,4-дизабцикло[2.2.2]октан), $[\text{Zn}_2(\text{bdc-I})_2\text{bpe}]$ (2) (bpe = 1,2-бис(4-пиридил)этан) и $[\text{Co}_2(\text{bdc-I})_2\text{bpe}]$ (3).



По данным РСА, эти соединения представляют собой трехмерные каркасы с большим доступным объемом пор. Показана селективность сорбции данных МОКП из смесей органических и галогенорганических соединений. Исследована сорбционная емкость по отношению к I_2 , а также термическая стабильность представленных каркасов.

Благодарности – данная работа была поддержана грантом РФФ 21-73-20019.

e-mail: zaguzin@niic.nsc.ru, adonin@niic.nsc.ru



НОВЫЕ СМЕШАННОМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ФОРМИАТТРИАЗОЛДИКАРБОКСИЛАТЫ САМАРИЯ, ГАДОЛИНИЯ И ТЕРБИЯ: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА

А.А. Иванова, Ю.А Белоусов, А.М. Лунев

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, РФ

Люминесценция комплексных соединений (КС) лантанидов с органическими лигандами широко изучается в связи с использованием их в качестве лазерных и OLED материалов, а также для целей анализа, для создания сенсорных материалов, защиты банкнот и ценных бумаг. Большинство работ по люминесцирующим КС редкоземельных элементов с органическими лигандами посвящено β -дикетонатам и ароматическим карбоксилатам лантаноидов. КС лантаноидов с гетероциклическими карбоновыми кислотами существенно менее изучены. В то же время, эти соединения обладают хорошими поглощающими свойствами, а также фото- и термической стабильностью. Для создания хорошо люминесцирующих КС РЗЭ требуется минимизация числа ОН-, СН- и NH-связей в молекулах комплекса, способствующих эффективному тушению люминесценции ионов РЗЭ. Указанным условиям отвечают некоторые азолполикарбоновые кислоты, например, 1,2,3-триазол-4,5-дикарбоновая кислота (H_3TDA). Депротонированный ион TDA^{3-} не содержит СН-, NH- и ОН-группы, вызывающие тушение люминесценции.

Ранее в нашей лаборатории была описана структура триазолдикарбоксилатов европия и гадолиния, полученных в аналогичных условиях [1], где, благодаря замене растворителя на смесь ДМФ-вода удалось избавиться от внутрисферных молекул воды, вызывающих колебательное тушение люминесценции Eu^{3+} . Благодаря разбавлению КС тяжелым парамагнитным ионом Gd^{3+} подавляется концентрационное тушение.

В данной работе были определены оптимальные условия получения монокристаллов $\{(NMe_2H_2)\}[Sm(TDA)(HCOO)]\cdot nH_2O$. Показано, что pH раствора должен составлять 1.5, а оптимальная температура синтеза $160^\circ C$. Описана кристаллическая структура данного соединения при помощи РСА. Синтезированы и охарактеризованы две серии смешаннометаллических комплексов самария и гадолиния, а также самария и тербия с 1,2,3-триазол-4,5-дикарбоновой кислотой: $\{(NMe_2H_2)(Sm_{1-x}Gd_x(TDA)(HCOO))\}$; $\{(NMe_2H_2)(Sm_{1-x}Tb_x(TDA)(HCOO))\}$. Данные комплексы были получены путем взаимодействия нитратов РЗЭ с H_3TDA в автоклаве при $160^\circ C$ и при мольном соотношении лиганда к сумме РЗЭ 1:1, вода:ДМФ 1:1 в кислой среде.

Были зарегистрированы спектры люминесценции и возбуждения данных соединений. В спектрах люминесценции Sm-Gd серии проявляются полосы перехода ионов Sm^{3+} , вместе с тем наблюдается полоса фосфоресценции лиганда, в то время как для серии Sm-Tb проявляются как полосы Sm^{3+} , так и полосы Tb^{3+} . С помощью РФА подтверждена однофазность и изоструктурность соединений ранее полученным в лаборатории комплексам европия и гадолиния.

[1] Белоусов Ю.А., Гончаренко В.Е., Лунев А.М., Сидорук А.В., Беззубов С.И., Тайдаков И.В. // Координационная химия. 2020. Т.46.

e-mail: rusitur2@gmail.com

ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СВОЙСТВ КОМПЛЕКСОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ С 1-(1Н-БЕНЗИМИДАЗОЛ-1ИЛ-МЕТИЛ)-1Н-БЕНЗОТРИАЗОЛОМ

Е.А. Иванова^{a,b}, К.С. Смирнова^a, И.П. Поздняков^c, Е.В. Лидер^{a,b}

^aИнститут неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, РФ

^bНовосибирский государственный университет, Новосибирск, РФ

^cИнститут химической кинетики и горения им В.В. Воеводского СО РАН, Новосибирск, РФ

Комплексные соединения на основе редкоземельных металлов обладают выраженными фотолюминесцентными свойствами, поэтому активно исследуются как потенциальные люминофоры. Интенсивность излучения и эффективность передачи энергии в комплексах зависит от типа лиганда и координационного окружения иона металла.

В представленной работе получены комплексные соединения состава $[ML_2(H_2O)(NO_3)_3]_n$, где $M = Eu^{3+}, Tb^{3+}, Sm^{3+}, Dy^{3+}, Gd^{3+}$. Состав и строение соединений изучены с помощью элементного, рентгеноструктурного и рентгенофазового анализа, а также ИК-спектроскопии. По данным рентгеноструктурного анализа все полученные соединения являются полимерными цепочками. Лиганд координируется как монодентатно атомом азота бензимидазола, так и бидентатно-мостиковым способом двумя атомами азота бензимидазола и бензотриазола, соединяя ионы металла в полимерную цепочку (рис. 1).

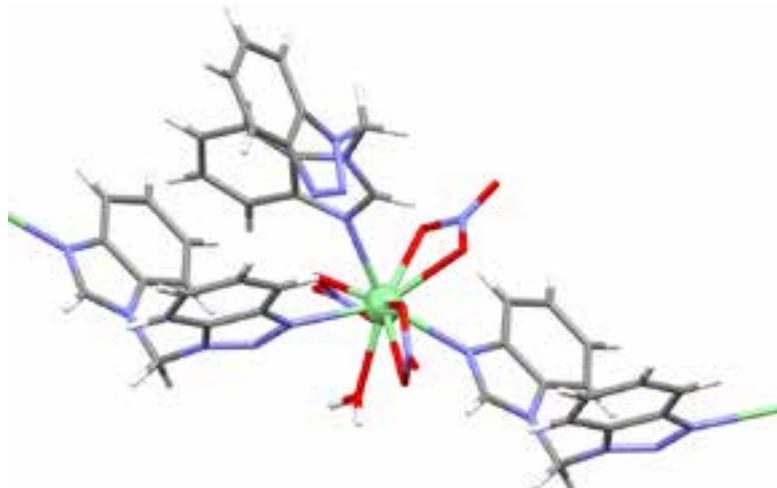


Рисунок 1. Строение фрагмента полимерной цепочки в комплексе $[TbL_2(H_2O)(NO_3)_3]_n$.

Для лиганда и полученных соединений детально изучены фотолюминесцентные свойства: получены данные по спектрам возбуждения люминесценции и эмиссии, а также по квантовым выходам и временам жизни возбужденных состояний. При длине волны возбуждения 370 нм полный перенос энергии с лиганда на ион металла наблюдается только в случае комплекса европия(III). При уменьшении длины волны возбуждения до 310 нм происходит полный перенос энергии во всех полученных соединениях лантанидов(III).

Благодарности – Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-73-10207).

e-mail: liza41998.2010@mail.ru



COPPER(II) HALIDE COMPLEXES WITH SOME O- AND N-CONTAINING LIGANDS

**T.V. Ivanova^a, N.S. Rukk^a, G.A. Buzanov^b, L.G. Kuzmina^b, G.A. Davydova^c,
S.K. Belus^d, E.I.Kozhukhova^d**

^a*M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA - Russian Technological University, Moscow, Russian Federation*

^b*N.S. Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation*

^c*Institute of Theoretical and Experimental Biophysics of the Russian Academy of Sciences, Pushchino, Moscow region, Russian Federation*

^d*The Federal State Unitary Enterprise "Institute of Chemical Reagents and High Purity Chemical Substances of National Research Center "Kurchatov Institute" (NRC-"Kurchatov Institute"-IREA), Moscow, Russian Federation*

According to WHO, cancer is one of the leading causes of death, and the number of cancer cases is expected to increase in the next few decades [1]. These facts demonstrate the importance of development of novel antitumor agents - alternatives to platinum-containing anticancer drugs with a number of severe side effects [2]. In order to overcome these side effects, new drugs based on transition metal complexes are studied [3]. Copper is an essential trace element [4], its nanoparticles demonstrate antifungal activity [5]. Copper complexes might show antitumor activity [3] and strengthen antitumor effects of other drugs [6]. Urea derivatives, such as nitrosourea and hydroxycarbamide, are well-known antitumor drugs [2].

The aim of the present work consists in synthesis, identification and cytotoxicity studies of copper(II) chloride and bromide complexes with urea and in their comparison with previously studied copper(II) bromide complexes with antipyrine and caffeine.

Dibromobis(caffeine)copper(II) $[\text{Cu}(\text{caf})\text{Br}_2]$ (1), dibromobis(antipyrine)copper(II) $[\text{Cu}(\text{AP})_2\text{Br}_2]$ (2), dichlorobis(urea)copper(II) $[\text{Cu}(\text{Ur})_2\text{Cl}_2]$ (3) and dibromobis(urea)copper(II) $[\text{Cu}(\text{Ur})_2\text{Br}_2]$ (4) were prepared in an aqueous ((1)-(4)) or ethanol solutions ((3), (4)) using $\text{CuX}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} : \text{L} = 1:2$ ($\text{X} = \text{Cl}$ (3), Br (1,2,4); $n = 0$ (1,2,4), 2 (3); $\text{L} = \text{caf}$ (1), AP (2), Ur (3, 4)). The identity of complexes was confirmed by elemental analysis, powder and single crystal XRD, IR-, ESI-mass-spectra studies. The latter manifest a wide range of similar complex species for all the studied compounds.

Preliminary studies on cytotoxicity (MTT assay, DPSC and MCF-7 cell line) demonstrate that compounds (1) and (2) show selective toxicity towards malignant cells in comparison with DPSC, but urea complexes (3) and (4) possess a similar toxicity for both cell lines. The higher cytotoxicity of (1) with respect to cancer cells may be explained by its square-planar structure, which is an important factor for intercalation into DNA helix with subsequent its destruction [7]. Complexes (1) and (2) are more toxic than urea complexes (3) and (4). Complexes (1) and (2) are more toxic than urea complexes (3) and (4) – survivability of malignant cells is $10,87 \pm 1,77$ % for (1) and $52,16 \pm 6,89$ % for (4), while survivability of stem cells are $54,29 \pm 13,72$ % and $98,60 \pm 10,86$ %, respectively.

References

- [1] Global cancer facts and figures, 4th ed (<https://www.cancer.org/>; accessed [19.05.2021])
- [2] S. Missailidis. Anticancer therapeutics. – 2008. Ed.: John Wiley & Sons, Ltd
- [3] J.J.Rodriguez-Mercado et al. *Drug Chem Toxicol.* **2017**, 40(2), 164-170.
- [4] R. Tabti et al. *Med Chem (Los Angeles)*, **2017**, 7(5), 875-879.
- [5] P. V. Viet et al. *J Nanomat*, **2016**, 1–7.
- [6] H. Mizutani et al. *Anticancer Res*, **2018**, 38(5), 2643-2648
- [7] D.R.Boer et al. *Dalton Trans*, **2009**, 3, 399-414.

e-mail: roukkn@inbox.ru, taru-lankinen@bk.ru.



STUDIES ON ZINC(II)- AND COPPER(II) PERCHLORATE COMPLEXES WITH NICOTINAMIDE: SYNTHESIS, PROPERTIES AND CYTOTOXICITY

**N.S. Kabernik^a, N.S. Rukk^a, G.A. Buzanov^b, L.G. Kuzmina^b, G.A. Davydova^c,
S.K. Belus^d, E.I. Kozhukhova^d**

^a*M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA - Russian Technological University, Moscow, Russian Federation*

^b*N.S. Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation*

^c*Institute of Theoretical and Experimental Biophysics of the Russian Academy of Sciences, Pushchino, Moscow region, Russian Federation*

^d*The Federal State Unitary Enterprise "Institute of Chemical Reagents and High Purity Chemical Substances of National Research Center "Kurchatov Institute" (NRC—"Kurchatov Institute"—IREA), Moscow, Russian Federation*

The aim of the present work consists in the development, design and studies of novel anticancer agents based on the transition metal complexes, using nicotinamide complex compounds of zinc(II) and copper(II) perchlorates as an example and as a possible alternative to the already used, but having a number of side effects, platinum-containing anticancer drugs [1-4].

Complex compounds $[\text{Zn}(\text{Nia})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ClO}_4)_2$ (1) and $[\text{Cu}(\text{Nia})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (2) were synthesized in aqueous medium from zinc(II)- or copper(II) perchlorate and nicotinamide taken in the molar ratio 1:2, respectively. The compounds obtained were identified by chemical and elemental analyses, powder and single crystal XRD, IR- and ESI- spectroscopy. In the complex cation (1), the complex forming atom is located in the center of slightly distorted octahedron formed by two pyridine nitrogen atoms of nicotinamide molecules in the *trans*-position and oxygen atoms of four water molecules, while complex cation (2) has a square-planar structure, with two nitrogen atoms of the ligand pyridine fragments also in the *trans*-position. The cytotoxic activity of the obtained compounds was studied by the MTT assay [5] on the postnatal human dental pulp stem cells (DPSC) and the MCF-7 breast cancer cell line.

The cytotoxicity of compounds (1) and (2) demonstrates the dose-dependent behavior for both types of cells. It was found that at the concentration of $1 \cdot 10^{-4}$ mol·L⁻¹ cytotoxicity of (2) is slightly higher than that of (1) in relation to the MCF-7 cell line, both (1) and (2) demonstrating approximately the same effect on the stem cells.

The synthesis, description, and cytotoxicity studies of previously unknown complex compounds have been carried out. The influence of the square-planar structure of the complex cation in compound (2) and the presence of perchlorate ions in the outer sphere on the survivability of both types of cells was demonstrated.

References

1. J. Ferlay, M. Ervik, F. Lam et al., Global Cancer Observatory: Cancer Today. Lyon, France: International Agency for Research on Cancer; 2020 Available from: <https://gco.iarc.fr/today>, accessed [19.05.2021].
2. U. Ndagi, N. Mhlongo, M. E. Soliman, *Drug Design Development and Therapy*, 2017, **11**, 599-616.
3. D. R. Boer, A. Canals, M. Coll, *J Chem Soc, Dalton Trans*, 2009, **38**, 399-414.
4. K. M. Deo, B. J. Pages, D. L. Ang et al., *Int J Mol Sci*, 2016, **17**(11), 1818, 1-17.
5. R. A. Poltavtseva, Yu. A. Nikonova, I. I. Selezneva et al., *Bull Exp Biol Med*, 2014, **158**, 164-169.

e-mail: roukkn@inbox.ru, kabernik.nikita@yandex.ru

НИЗКОВАЛЕНТНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ НА БАЗЕ N,N'-ДИАРИЛ ЗАМЕЩЕННЫХ ФЕНАНТРЕНДИИМИНОВ

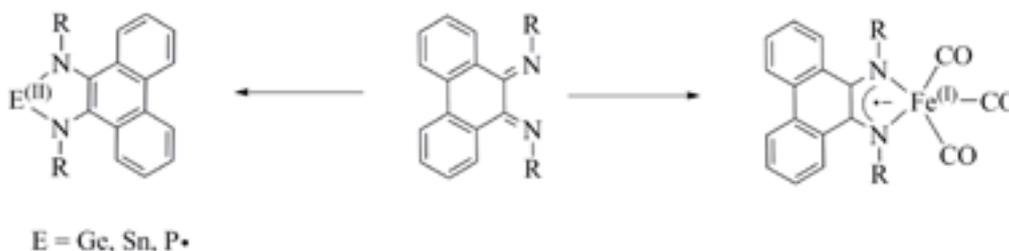
Г.Г. Казаков^{a,b}, Н. Дружков^b, В. Черкасов^{a,b}

^a Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, РФ

^b Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Нижний Новгород, РФ

Комплексы элементов с редокс-активными лигандами демонстрируют способность вступать в окислительно-восстановительные превращения за счет изменения степени окисления лиганда [1-3]. Одними из перспективных, но малоизученных в координационной химии лигандов с такими свойствами являются N,N'-дизамещенные 9,10-фенантрендиимины. Их ключевая особенность - сочетание конденсированной ароматической системы фенантрена и возможности регулирования стерических и электронных эффектов путем изменения заместителей при атомах азота или введения дополнительных групп в периферические части молекулы.

Целью нашей работы стало изучение возможности стабилизации низковалентных состояний различных элементов с помощью фенантрендииминных лигандов. Для изучения нами были выбраны фенантрендиимины с различными заместителями: 2,6-диизопропилфенильными - самый стерически загруженный, м-трифторметилфенильными - самый акцепторный и 2,6-диизопропилфенил замещенный 2,7-дибром-фенантрендиимин совмещающий свойства двух предыдущих.



По обменным реакциям фенантрендиамидов Li и Mg с хлоридами германия и олова были получены гермиленны и станилены, способные выступать в качестве нейтральных лигандов или вступать в реакции с изменением степени окисления лиганда или элемента. При дегаллоидировании 2-бromo-1,3,2-диазофосфолов на основе фенантрендииминов получены димеры со связью P-P способной к гомолитической диссоциации при низкой температуре, что можно связать со стерическим экранированием атома фосфора. Фенантрендиимины с электроноакцепторными группами способны вступать в реакции окислительного присоединения к карбонилам металлов триады железа, что в случае железа приводит к образованию анион-радикального комплекса трикарбонила железа(I).

[1] I.L. Fedushkin, A.A. Skatova, V.A. Dodonov, et al., *Inorg. Chem.*, **2016**, 55, 9047-9056.

[2] V. Lyaskovskyy and B. de Bruin, *ACS Catal.*, **2012**, 2, 270-279.

[3] D.L.J. Broere, R. Plessius, and J.I. van der Vlugt, *Chem. Soc. Rev.*, **2015**, 44, 6886-6915.

Благодарности – работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 20-33-90063)

e-mail: gkazakov@iomc.ras.ru



ВЛИЯНИЕ ВЯЗКОСТИ И ХАРАКТЕРИСТИК СРЕДЫ НА СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ $bis(BODIPY)$

А.А. Калягин, Л. Антина, Е. Антина, М. Березин, А. Ксенофонов

Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, РФ

Ранее нами показано, что флуоресценция $bis(BODIPY)$ демонстрирует высокую чувствительность к природе среды: тушение наблюдается в протонно- и электронодонорных растворителях вследствие образования устойчивых супрамолекулярных структур $bis(BODIPY) \cdot 2Solv$. На ряду с этим сделано предположение, что конформационная подвижность $bis(BODIPY)$ доменов и объемных мезо-заместителей может обеспечивать таким люминофорам свойства флуоресцентных роторов. В связи с этим нами проведено систематическое исследование флуоресценции серии $bis(BODIPY)$ **1-5** в моно- и бинарных средах с варьируемой вязкостью: гомологический ряд первичных одноатомных спиртов (1.2 – 14.1 сР); смеси этанол-глицерин (1.2 – 629 сР), ДМФА-касторовое масло (0.8 – 342.8 сР), толуол-касторовое, вазелиновое или силиконовое масла (0.55 – 340.0 сР) и толуол-полистирол (1.21 – 500 сР). Квантовый выход флуоресценции минимален в этаноле и повышается в гомологическом ряду спиртов как из-за понижения их кислотности и устойчивости супрамолекулярных структур $bis(BODIPY) \cdot 2Solv$, так и вследствие роста вязкости среды. В смесях этанол-глицерин при увеличении содержания трехатомного спирта наряду с ростом вязкости увеличивается кислотность среды, тем не менее, в последовательности (2, 1, 3, 4, 5) наблюдается увеличение относительного квантового выхода (ϕ/ϕ_0) флуоресценции (от 1.5 до 3 раз), что подтверждает роторные свойства исследуемых соединений. Анализ значений констант Ферстера-Хофмана, которые для **1-5** имеют значения от 0.04 до 0.11, свидетельствуют, что их роторные свойства менее выражены, чем для известных эффективных роторов данного класса соединений.

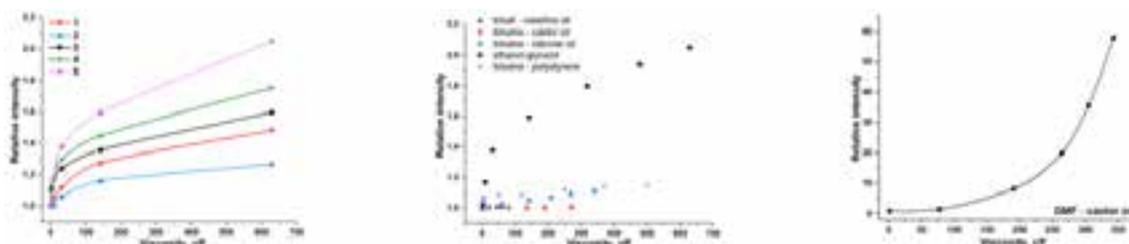


Рис. Зависимости относительной интенсивности флуоресценции от вязкости растворов

Увеличение вязкости в смесях толуола с неполярными высокомолекулярными маслами или полистиролом сопровождается весьма незначительным (менее 1.1 раза) разгоранием флуоресценции, что свидетельствует об отсутствии чувствительности флуоресценции люминофоров к эффектам макровязкости. Разгорание флуоресценции в смеси ДМФА-касторовое масло обусловлено понижением эффективности супрамолекулярных взаимодействий с ростом содержания неполярного высокомолекулярного компонента. Полученные результаты показывают перспективность разработки сенсорных материалов на основе $bis(BODIPY)$ люминофоров.

Благодарности – работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 19-33-90115 «Аспиранты».

e-mail: gasel.93@mail.ru



КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ НИТРАТОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ С АМИДНЫМИ ЛИГАНДАМИ-ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ОКСИДОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

И.А. Карavaев^a, Е.В. Савинкина^a, М. Н. Давыдова^a, М.С. Григорьев^b, Г.А. Бузанов^c

^a*МИРЭА-Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова), Москва, РФ*

^b*Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН, Москва, РФ*

^c*Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова РАН, Москва, РФ*

В настоящее время среди широко известных методов получения оксидов редкоземельных элементов особое место занимает метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. В качестве окислителей используют нитраты редкоземельных элементов, а в качестве топлива – различные амидные лиганды [1]. Наибольшее распространение получили мочевины (Ur), ацетамид (AA) и диметилформамид (ДМФА). Удобными модельными соединениями для изучения происходящих процессов, являются координационные соединения нитратов РЗЭ с представленными лигандами. В данной работе представлены методы синтеза и исследования координационных соединений редкоземельных элементов с такими амидными лигандами, как мочевины и ацетамид.

Синтез координационных соединений осуществляли из водных растворов путем смешивания соответствующих нитратов лантаноидов и лигандов (мочевины и ацетамида) при мольном соотношении компонентов 1:1, 1:2, 1:4, 1:6. Полученные растворы оставляли до начала кристаллизации при разных температурах – 25°C и 5°C. Спустя 90 дней были получены кристаллы, окрашенные в цвет редкоземельного иона. Состав, индивидуальность и строение полученных комплексов были определены с помощью элементного анализа, ИК-спектроскопии, РФА, РСА, комплексного термического анализа (термогравиметрический анализ и дифференциальная сканирующая калориметрия). Было показано, что в системе $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3\text{-Ur-H}_2\text{O}$ реализуются соотношения металл : лиганд 1:1, 1:2 и 1:4. В системе $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3\text{-AA-H}_2\text{O}$ были получены соединения только состава 1:4.

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии удалось определить температурные интервалы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза для всех полученных комплексов. РФА продуктов термической деструкции показывает в каждом случае формирование оксидных фаз.

[1] E. Savinkina, I. Karavaev and M. Grigoriev, *Polyhedron*, 2020, 192, 114875.

e-mail: mister.karavaev@inbox.ru



КИСЛОТНО-ОСНОВНОЙ ПОДХОД К СИНТЕЗУ ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СУЛЬФИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЛАНТАНОИДОВ И *D*-МЕТАЛЛОВ (NI, TI, ZR)

А.Ю. Конохова^a, М.Ю. Афонин^a, А.Г. Дёмкин^a, Т.С. Сухих^a, С.Н. Конченко^{a,b}

^aИИХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090, РФ

^bНГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090, РФ

Гетерометаллические *d/f* комплексы являются перспективными объектами с точки зрения катализа, магнитных и люминесцентных свойств. Для получения халькогенидных *d/f* гетерометаллических соединений нами был предложен и экспериментально реализован синтетический подход, основанный на кислотно-основном взаимодействии. Как кислоты были выбраны гидросульфидные комплексы переходных металлов – $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{SH})_2]$, $[\text{t}^{\text{Bu}}\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{SH})_2]$ и $[(\text{dppe})\text{Ni}(\text{SH})_2]$, как основания – аллильные комплексы лантаноидов $[\text{Cp}^*_2\text{LnAllyl}]$.

Установлено, что реакции $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{SH})_2]$ с $[\text{Cp}^*_2\text{LnAllyl}]$ ($\text{Ln} = \text{Dy, Tb, Gd, Nd, Tm}$), в зависимости от выбранного растворителя, приводят к разным продуктам. При проведении реакций в тетрагидрофуране были выделены биядерные комплексы $[\text{Cp}^*_2\text{Ln}(\mu\text{-S})_2\text{TiCp}(\text{thf})]$ ($\text{Ln} = \text{Dy, Tb, Gd, Nd, Tm}$) (Схема 1, слева), но в толуоле образуются пятиядерные координационные кластеры $[(\text{CpTi})_3(\mu_3\text{-S})_4(\text{Cp}^*\text{Ln})_2]$ ($\text{Ln} = \text{Dy, Nd, Gd}$), остов которых представляет собой треугольную бипирамиду из атомов металла, по каждой грани которой расположено μ_3 -сульфидному мостиковому лиганду (Схема 1, справа).

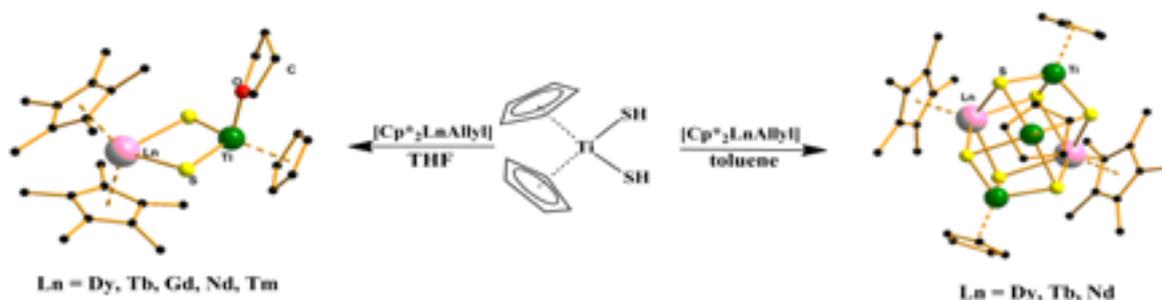


Схема 1. Синтез гетерометаллических халькогенидных комплексов Ti/Ln.

В случае гидросульфидных комплексов никеля и циркония были получены гетерометаллические комплексы $[\text{t}^{\text{Bu}}\text{Cp}_2\text{Zr}(\mu\text{-S})(\mu_3\text{-S})\text{LnCp}^*]_2$ ($\text{Ln} = \text{Dy, Ho}$), $[\{(\text{dppe})\text{Ni}\}_2(\mu_3\text{-S})_4\{\text{DyCp}^*\}_2]$ и $[\{(\text{dppe})\text{Ni}\}_2(\mu_3\text{-S})_3\{\text{NdCp}^*\}_3]$.

Таким образом, показано, что взаимодействие «кислотных» гидросульфидных комплексов металлов и «основных» металлоорганических комплексов лантаноидов является перспективным синтетическим подходом к координационным кластерам, сочетающим в остове лантаноиды, *d*-металлы и серу.

Благодарности - работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант 16-13-10294) и РФФИ (грант 19-03-00568)

e-mail: kon-an-yu-97@yandex.ru



СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИГАЛОГЕНИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ОЛОВА(IV)

Н.А. Коробейников

Новосибирский государственный университет, Новосибирск

Институт неорганической химии

им. А. В. Николаева СО РАН, Новосибирск

Для ряда постпереходных элементов возможно формирование полигалогенметаллатов. Характерной особенностью данных соединений является наличие полигалогенидного фрагмента, нековалентными взаимодействиями связанного с галогенидными анионами металлов. Структурное разнообразие данного класса соединений достаточно велико. С другой стороны, полигалогенметаллаты могут проявлять физические свойства, интересные с точки зрения потенциального применения. Соединения, содержащие в кристаллической структуре фрагменты $\{I_2\}$ имеют небольшую ширину запрещенной зоны, и перспективны в качестве компонентов фотовольтаических устройств [1-3].

В данной работе описан синтез полибромидных соединений олова различного строения, а также получение комплексов состава $Cat_2\{[SnBr_6](I_2)\}$. Изучены структурные особенности, термическая стабильность, а также получены спектры комбинационного рассеяния. Для наиболее стабильных соединений из спектров диффузного отражения рассчитаны значения ширины запрещенной зоны. Отмечено, что при замене полигалогенидного фрагмента $\{Br_2\}$ на $\{I_2\}$ значения ШЗЗ соединений уменьшаются.

До начала нашей работы был структурно охарактеризован только один полихлорометаллат – соединение, содержащее в кристаллической структуре молекулы хлора. Нами была показана возможность формирования полихлоридных соединений олова и свинца. Комплексы с катионами метиламмония состава $Cat_2\{[MCl_6](Cl_2)\}$ демонстрируют высокую стабильность: как следует из данных термогравиметрии, их разложение начинается при температурах свыше 100 °С.

[1] T.A. Shestimerova, N.A. Golubev, N.A. Yelavik et. al, *Cryst. Growth Des.* 2018. 4. P. 2572–2578.

[2] T.A. Shestimerova, N.A. Yelavik, A.V. Mironov et. al, *Inorg. Chem.* 2018. 7. P. 4077–4087.

[3] A.V. Novikov, A.N. Usoltsev, S.A. Adonin et. al, *J. Mater. Chem. A.* 2020. 42. P. 21988–21992.

Благодарности – данное исследование поддержано грантом РФФ (грант №18-73-10040).

e-mail: n.korobeinikov@g.nsu.ru



РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ДЕКАГИДРО-КЛОЗО-ДЕКАБОРАТНОГО И ДОДЕКАГИДРО-КЛОЗО-ДОДЕКАБОРАТНЫХ АНИОНОВ В РЕАКЦИЯХ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ЦИНКА(II) И КАДМИЯ(II) В ПРИСУТСТВИИ N-ДОНОРНЫХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ ЛИГАНДОВ

С.Е. Короленко, А.С. Кубасов, Л.В. Гоева, В.В. Авдеева, Е.А. Малинина, Н.Т. Кузнецов

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, РФ

В ходе исследования получены фундаментальные данные о процессах комплексообразования металлов промежуточной группы по Пирсону (Zn(II) и Cd(II)) с кластерными анионами бора $[B_nH_n]^{2-}$ ($n = 10, 12$) в присутствии N-донорных гетероциклических лигандов: 2,2'-бипиридила (Bipy), 2,2'-бипиридиламина (BPA), 1,10-фенантролина (Phen), 1-метилбензимидазо-2-ил-метилениланилина (L^1) и 1-этил-2-(4-метоксифенил)азобензимидазола (L^2). Фенилсодержащие производные бензимидазола L^1 и L^2 с линкерными C=N или N=N группами соответственно, синтезированы в качестве потенциальных люминофоров. Установлено влияние природы металла комплексообразователя, конкурирующего лиганда и физико-химических параметров реакций на состав и строение образующихся комплексов.

На основании полученных данных разработаны эффективные методики синтеза комплексных соединений Zn(II) и Cd(II) с анионами $[B_nH_n]^{2-}$ ($n = 10, 12$), координированными и некоординированными атомами металлов, и гетероциклическими лигандами L ($L = BPA, Bipy, Phen, L^1, L^2$). Показана эффективность использования предварительно полученных комплексов $[M(DMF)_6][B_nH_n]$ в качестве исходных реагентов для синтеза комплексных соединений, в которых металлы Zn(II), Cd(II) координируют кластерный анион бора. Полученные соединения идентифицированы и охарактеризованы комплексом физико-химических методов исследования (элементный анализ, ИК-, УФ-спектроскопия, РФА, РСА) на основании которых сделаны выводы о способах координации кластерных анионов бора атомом металла, позиционной изомерии, наличия вторичных взаимодействий в изучаемых системах, а также определена специфика формирования координационных полиэдров металлов с участием производных бензимидазола, а именно бидентатно-циклическая координация лиганда L^1 с образованием пятичленных металлоциклов и реализация КЧ $(M(II)) = 4 + 2$, обусловленная наличием внутримолекулярного контакта атома металла с атомом азота линкерной N=N-группы в случае лиганда L^2 .

Получены и структурно охарактеризованы первые примеры смешаннолигандных комплексов цинка(II) и кадмия(II) с анионами $[B_nH_n]^{2-}$ ($n = 10, 12$), координированными многоцентровыми связями (MNB) или M-H(B): $[Cd(Bipy)_2[B_{10}H_{10}]] \cdot DMF$, $[Zn(BPA)_2[B_{10}H_{10}]]$, $[Cd(BPA)_2[\mu-B_{12}H_{12}]]_2 \cdot CH_3CN$, $[Cd(L^2)_2(CH_3CN)[B_{10}H_{10}]] \cdot CH_3CN$, $[Cd(L^1)_2[B_{12}H_{12}]] \cdot 2CH_3CN$, $[Cd(L^2)_2(CH_3CN)[B_{12}H_{12}]] \cdot CH_3CN$, в том числе позиционные изомеры: 1-2 $[Cd(L^1)_2[B_{10}H_{10}]] \cdot 1.5CH_3CN$ и 2-6 $[Cd(L^1)_2[B_{10}H_{10}]]$.

Благодарности - работа выполнена в рамках государственного задания Института общей и неорганической химии им. Курнакова РАН в области фундаментальных исследований.

e-mail: korolenko0110@yandex.ru

НОВЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА ФТАЛОЦИАНИНАТОВ РУТЕНИЯ С N-ДОНОРНЫМИ ЛИГАНДАМИ

**А.П. Кройтор^a, А.С. Чуприн^c, А.А. Дмитриенко^b, А.Г. Мартынов^a, С.В. Дудкин^c,
Я.З. Волошин^{c,d}, Ю. Г., Горбунова^{a,d}, А. Ю. Цивадзе^{a,d}**

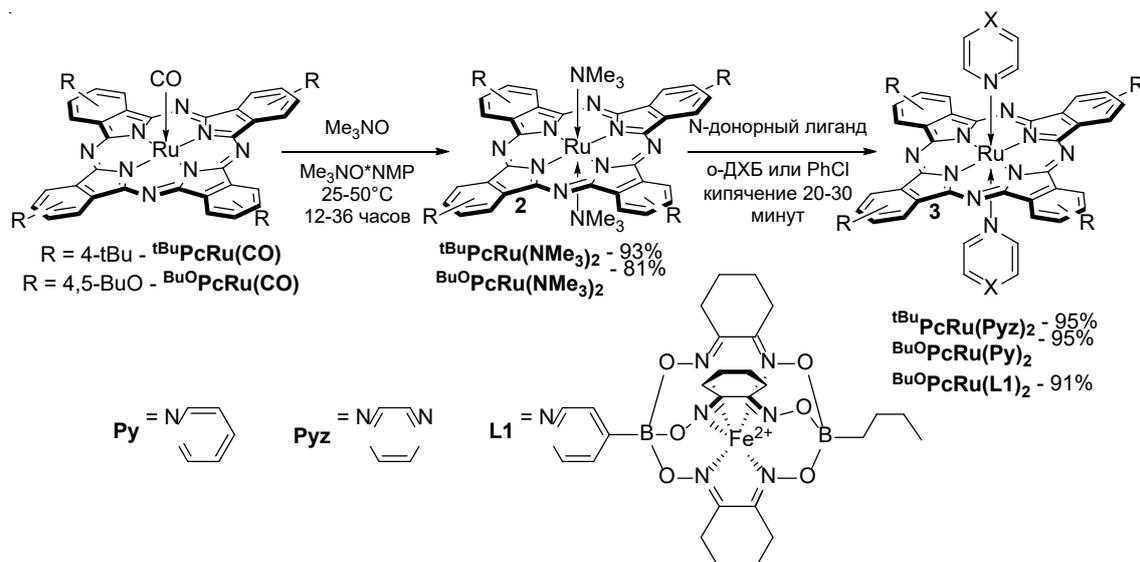
^a *Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, РФ*

^b *Московский Государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Химический факультет, Москва, РФ*

^c *Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, РФ*

^d *Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, РФ*

Введение в координационную сферу фталоцианинатов рутения N-донорных лигандов представляет собой важную синтетическую задачу, поскольку на основе этих соединений могут быть созданы координационные полимеры [1], оптические ограничители [2], фотокатализаторы [3] и препараты для фотодинамической терапии рака [4]. В данной работе впервые разработан высокоэффективный метод синтеза фталоцианинатов рутения с двумя аксиально-координированными молекулами триметиламина взаимодействием карбонильных комплексов с раствором триметиламина в N-метилпирролидоне в присутствии триметиламинооксида. Термолизом этих комплексов в высококипящих растворителях в присутствии различных N-донорных лигандов с высокими выходами были получены фталоцианинаты рутения с аксиально координированными молекулами пиридина, пиразина и пиридил-замещенного клатрохелата.



1. N. B. McKeown, *J. Mater. Chem.*, **2000**, 10, 1979-1995.
2. Y. G. Gorbunova et. al., *J. Mater. Chem. C* **2015**, 3, 6692-6700.
3. L. Song et. al., *Organometallics* **2016**, 35, 1399-1408.
4. J. T. Ferreira et. al., *J. Mater. Chem. B* **2017**, 5, 5862-5869.

Благодарности – работа была выполнена при поддержке грантов РФФИ 21-53-15004, 19-03-00357 и стипендии Президента Российской Федерации молодым ученым и аспирантам на 2021-2023 годы.

e-mail: andreykroytor96@gmail.com.



ЦИКЛОМЕТАЛЛИРОВАННЫЕ КОМПЛЕКСЫ РУТЕНИЯ (II) С РАЗЛИЧНЫМИ 2-АРИЛ-1,3-АЗОЛАМИ: СИНТЕЗ, ОПТИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

М.А. Лаврова^а, С.А. Мишуринский^а, А.Г. Савченко^а, С.И. Беззубов^б, В.Д. Долженко^а

^аМГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, РФ

^бИОНХ РАН, Москва, РФ

Полипиридиновые комплексы рутения (II) используются в качестве сенсбилизаторов в DSSC (Dye Sensitized Solar Cell). В солнечных элементах молекулы красителя, адсорбированные на поверхности широкозонного полупроводника, поглощают электромагнитное излучение, переходят в возбужденное состояние, и электрон переносится в зону проводимости полупроводника. В структуре комплекса есть два типа лигандов: «донорные» лиганды, отвечающие за поглощение света, и лиганд с «якорными» группами (например, с карбоксильными, фосфорильными или сульфоновыми группами), с помощью которых происходит ковалентное связывание с поверхностью полупроводника. Комплексы рутения хорошо поглощают солнечное излучение в видимом и ближнем ИК-диапазонах и обладают подходящими окислительно-восстановительными потенциалами для работы элементов. Однако они не обладают хорошей стабильностью, что сокращает срок службы клеток. Введение в комплекс циклометаллированного фрагмента (пятичленного кольца с ковалентной связью металл-углерод) увеличивает стабильность комплексов.

Тем не менее с повышением устойчивости комплексов их оптические и электрохимические свойства ухудшаются. Из-за этого высокая эффективность тиоцианатных комплексов (порядка 12%) для циклометаллированных комплексов еще не достигнута. Для тонкой настройки свойств комплексов мы предлагаем различные методы модификации донорного лиганда, такие как изменение заместителей в арильном и бензимидазольном фрагментах, расширение сопряженной системы и изменение гетероатомов.

В данной работе мы представляем комплексы Ru (II) с различными 2-арил-1,3-азолами и диметилловым эфиром 4,4'-дикарбоксит-2,2'-бипиридина (dmdcbp) с общей формулой $[Ru(L)(dmdcbp)_2]PF_6$. Все комплексы охарактеризованы методами ЯМР, УФ-видимой и люминесцентной спектроскопии, а также циклической вольтамперометрии (ЦВА), часть комплексов исследована методом PCA. Наиболее перспективные комплексы подвергли мягкому гидролизу и протестировали в ячейке. Показано, что полученные комплексы пригодны для работы в DSSC. Полученная эффективность немонотонно зависит от донорных свойств заместителей.

[1] Lavrova M. A., Mishurinskiy, S. A., Smirnov, D. E., Kalle, P., Krivogina, E. V., Kozyukhin, S. A., ... & Bezzubov, S. I. *Dalton Trans.* **2020**, 49, №46, 16935-16945.

Благодарности – работа выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда, проект № 19-73-00351.

e-mail: maryapril05@mail.ru



КОМПЛЕКСНЫЕ СОЛИ, СОДЕРЖАЩИЕ $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ И НЕБЛАГОРОДНЫЕ МЕТАЛЛЫ (Cr, Mo, W), КАК ПРЕДШЕСТВЕННИКИ НАНОРАЗМЕРНЫХ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ

В.И. Лагунова^{a,b}, Е. Филатов^a, П. Плюснин^a, С. Коренев^a

^a*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, РФ*

^b*Новосибирский государственный университет, Новосибирск, РФ*

Наноразмерные биметаллические соединения (в том числе твердые растворы и нанокompозитные материалы) нашли широкое применение в различных технологических сферах, науке и медицине в качестве электропроводящих и магнитных материалов. Но наибольшую распространенность получили в качестве катализаторов в различных промышленно значимых процессах. Рассматривая методы получения биметаллических наносистем, особое внимание стоит уделить термолизу соединений-предшественников. Прекурсоры биметаллических наночастиц должны содержать в себе одновременно два металла в требуемом соотношении. Роль таких прекурсоров могут выполнять двойные комплексные соли (ДКС - соли с комплексным катионом и комплексным анионом). Комплексные соединения-предшественники, содержащие в своем составе одновременно два и более металла, обычно обладают низкой растворимостью, что значительно упрощает технологию их синтеза. А возможность варьирования большого числа параметров как на этапе получения предшественников, так и в процессе их термического разложения, позволяет получать разнообразные наноразмерные металлические и металлооксидные продукты, обладающие набором различных физико-химических свойств. В ходе проделанной ранее работы [1] был синтезирован набор комплексных солей в системах Pt-Cr и Pd-Cr, изучен процесс их термического разложения в различных атмосферах, получены катализаторы Pt/Pd-Cr₂O₃ и продемонстрирована их высокая каталитическая активность в реакциях полного и преимущественного окисления угарного газа. В текущей работе рассмотрен синтез комплексных солей $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{MoO}_4$ и $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{WO}_4$ и установлено, что соединения $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{QO}_4$ (Q = Cr, Mo, W) являются изоструктурными. Показана возможность формирования твердых растворов на основе комплексных солей в системах Pt-Mo-W, Pt-Mo-Cr и Pt-Cr-W и полнопрофильным методом установлен состав данных соединений. Для всех синтезированных комплексных солей, а также для твердых растворов на основе этих солей, проведено подробное исследование процесса термического разложения в окислительной атмосфере с определением промежуточных продуктов разложения методом РФА. Показано, что процесс термодеструкции всех изучаемых соединений протекает схожим образом. Разложение начинается в температурном диапазоне 220-240 °С. При нагреве выше 350 °С сначала происходит аморфизация продуктов разложения, а затем кристаллизация платины. Дальнейшее повышение температуры (>600 °С) приводит к кристаллизации оксидов благородных металлов или твердых растворов на основе оксида одного из благородных металлов в случае разложения триметаллических систем.

[1] E. Filatov, V. Lagunova, D. Potemkin, N. Kuratieva, A. Zadesenets, P. Plyusnin, A. Gubanov and S. Korenev, *Chem. Eur. J.*, **2020**, 26, 4341-4349.

Благодарности – работа выполнена при поддержке РФФ (проект № 21-73-20203)

e-mail: varvara@niic.nsc.ru

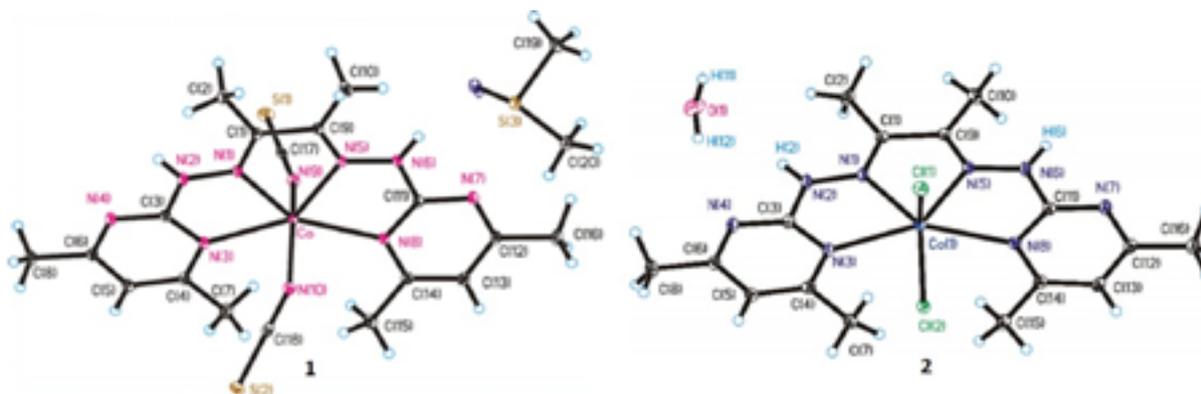


КОМПЛЕКСЫ ГЕКСАКООРДИНИРОВАННОГО КОБАЛЬТА(II), ПРОЯВЛЯЮЩИЕ СВОЙСТВА SIM

В.Е. Лебедев, Ю. Туполова, Л. Попов, И. Щербаков

Южный Федеральный Университет, Ростов-на-Дону, РФ

В поисках новых конструктивных подходов, направленных на управление медленной магнитной релаксацией моно-ионных магнитов, мы синтезировали и охарактеризовали новые гексакоординированные комплексы Co(II) состава $[\text{CoL}(\text{NCS})_2] \cdot \text{DMSO}$ (**1**) и $[\text{CoLCl}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**2**), которые проявляет свойства SIM (Single-Ion Magnet) в приложенном постоянном магнитном поле [1, 2]. Структура полученных соединений была изучена методом рентгено-структурного анализа.



Анализ магнитных свойств при наложенном внешнем постоянном магнитном поле, подкрепленный *ab initio* квантово-химическими расчетами (NEVPT2+CASSCF), позволил сделать вывод, что комплексы характеризуются значительным вкладом орбитального углового момента и не могут быть правильно описаны с помощью формализма эффективного анизотропного спин-гамильтониана (SH). По этой причине был применен спин-орбитальный формализм более общего вида, основанный на использовании гамильтониана Гриффитса (GH). Значения аксиальных и ромбических параметров кристаллического поля для соединения **1** были оценены как $\Delta_{\text{ax}} = -1538,0 \text{ см}^{-1}$ и $|\Delta_{\text{rh}}| = 219,3 \text{ см}^{-1}$, а для соединения **2** $\Delta_{\text{ax}} = -1252,15 \text{ см}^{-1}$ и $|\Delta_{\text{rh}}| = 183,65 \text{ см}^{-1}$. Комплексы **1** и **2** проявляют сильную магнитную анизотропию типа легкой оси намагничивания, при слабой ромбической анизотропии.

Как и во многих других комплексах Co(II), для комплексов **1** и **2** замедленной релаксации магнитной восприимчивости в переменном магнитном поле в отсутствие внешнего поля не было обнаружено, но в приложенном внешнем постоянном поле ($H = 1000 \text{ Э}$ для **1**, $H = 1000 \text{ Э}$ и $H = 3200 \text{ Э}$ для **2**) наблюдались характерные для SIM частотные и температурные зависимости магнитной восприимчивости. Релаксационное поведение соединения **1** можно адекватно описать, рассматривая только Орбаховский механизм, в то время как в соединении **2** доминируют процессы прямой релаксации и комбинационного рассеивания.

[1] Y. Tupolova, I. Shcherbakov, D. Korchagin, V. Tkachev, V. Lebedev *et al*, *J. Phys. Chem. C.*, **2020**, 124, 25957–25966.

[2] Y. Tupolova, I. Shcherbakov, L. Popov, V. Lebedev *et al*, *Dalton Transaction*. **2019**, 48, 20, 6960.

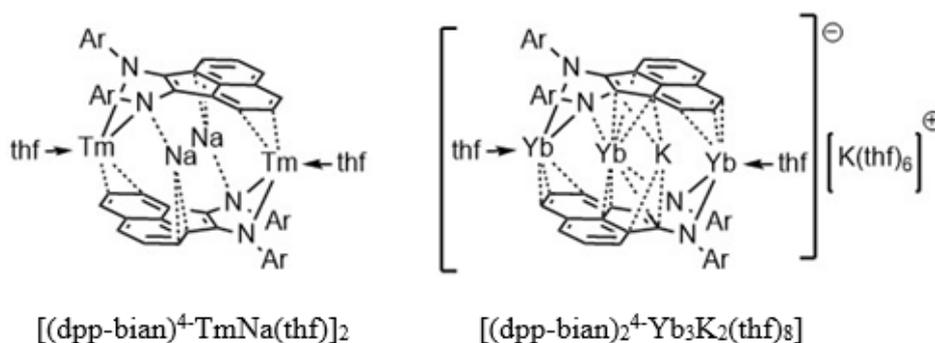
e-mail: vlebedev@sfedu.ru, shcherbakov@sfedu.ru

КОМПЛЕКСЫ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ С ДИИМИНОВЫМИ ЛИГАНДАМИ В РАЗЛИЧНЫХ РЕДОКС-СОСТОЯНИЯХ

Д.А. Лукина, А.А. Скатова, И.Л. Федюшкин

Институт металлоорганической химии им. Г. А. Разуваева РАН,
Нижний Новгород, РФ

Редокс-активный dpp-bian лиганд (dpp-bian = 1,2-бис[(2,6-диизопропилфенил)-имино]аценафтен), используемый в комплексообразовании с металлами главных подгрупп, а также с редкоземельными элементами, образует соединения с необычным строением и свойствами. При этом сам лиганд может принимать участие в химических превращениях, то есть в образовании - разрыве связей и переносе электрона. Так, прямое восстановление комплексов кальция и некоторых редкоземельных элементов с дианионом dpp-bian щелочными металлами в сольватирующих растворителях происходит по нафталиновому фрагменту и приводит к соответствующим гетеробиметаллическим комплексам с три- и тетраанионом лиганда $[(dpp-bian)ME]_2(solv)_n$ (M = Ca, Yb, Tm; E = Li, Na, K), электронная плотность в которых делокализована по обширной π -системе. [1]



Нами получены низко координационные производные самария и иттербия с пространственно загруженным лигандом Ar^{BIG}-bian (1,2-бис[(2,6-добензгидрил-4-метилфенил)имино]аценафтен). [2] Реакцией комплекса иттербия (Ar^{BIG}-bian)Yb(dme) с 0.5 эквивалента тетраметилтиурамдисульфида в 1,2-диметоксиэтаноле получено соединение [(Ar^{BIG}-bian)Yb{SC(S)N(Me)₂}(dme)], которое содержит две редокс-изомерные формы: [(Ar^{BIG}-bian)²⁻Yb³⁺{SC(S)N(Me)₂}(dme)] и [(Ar^{BIG}-bian)-Yb²⁺{SC(S)N(Me)₂}(dme)], между которыми реализуется внутримолекулярный перенос электрона металл-лиганд как в растворе, так и в твердом состоянии.

[1] I. L. Fedushkin, D. A. Lukina, A. A. Skatova, A. N. Lukoyanov, A. V. Cherkasov, *Chem. Commun.*, **2018**, 54, 12950-12953.

[2] D. A. Lukina, A. A. Skatova, V. G. Sokolov, E. V. Baranov, S. Demeshko, S. Yu. Ketkov, I. L. Fedushkin, *Dalton Trans.*, **2020**, 49, 14445-14451.

Благодарности – работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 19-03-00740_a).

e-mail: darja.lukina2016@yandex.ru

ЭМИССИЯ КОМПЛЕКСОВ ГАЛОГЕНИДОВ ЦИНКА(II) С 4-(1H-ПИРАЗОЛ-1-ИЛ)-6-(2-ГИДРОКСИФЕНИЛ) ПИРИМИДИНАМИ, ЗАВИСЯЩАЯ ОТ ДЛИНЫ ВОЛНЫ ВОЗБУЖДЕНИЯ

**Ю.А. Малахова, А.С. Березин, В.П. Кривопапов, Е.Б. Николаенкова,
Д.Ю. Наумов, К.А. Виноградова, М.Б. Бушуев**

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

Координация производного 4-(1H-пиразол-1-ил)-6-(2-гидроксифенил)пириимидина, образующего короткую внутримолекулярную водородную связь O-H...N, к иону Zn²⁺ приводит к получению комплекса, демонстрирующего зависимость эмиссии от длины волны возбуждающих квантов [1]. Этот уникальный эффект связан с процессами внутримолекулярного фотопереноса протона, термически активированной замедленной флуоресценции и нарушения правила Каши [1]. В этой работе мы представляем данные по синтезу и исследованию фотOLUMИНЕСЦЕНТНЫХ свойств серии комплексов галогенидов Zn(II) с 4-(1H-пиразол-1-ил)-6-(2-гидроксифенил)пириимидинами (HLⁿ, рис. 1), образующими внутримолекулярную водородную связь O-H...N как предпосылку внутримолекулярного фотопереноса протона. Комплексы получали по реакциям ZnX₂ (X = Cl, Br, I) с HLⁿ в смесях Me₂CO / CH₂Cl₂ при мольном соотношении Zn : HLⁿ = 1.1 : 1. По данным рентгеноструктурного анализа комплексы хлорида и бромиды цинка(II) с лигандом HL¹ имеют двухъядерное строение, [Zn₂(HL¹)₂X₄], координационный узел – искаженная квадратная пирамида ZnN₂Cl₃. Остальные комплексы имеют одноядерное строение [Zn(HLⁿ)X₂] (n = 1, X = I; n = 2, 3; X = Cl, Br, I), координационный узел атомов цинка – искаженный тетраэдр ZnN₂X₂. Внутримолекулярная водородная связь O-H...N (O...N ≈ 2.6 Å) сохраняется при координации.

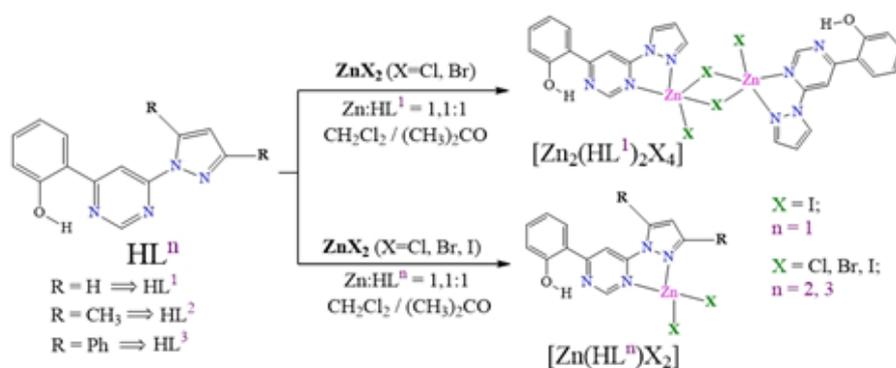


Рис. 1. Синтез комплексов галогенидов цинка(II) с лигандами HLⁿ.

Люминесцентные свойства комплексов и соединений HLⁿ исследованы в твердом состоянии. При возбуждении эмиссии длиной волны $\lambda_{ex} = 240 - 360$ нм для двухъядерных комплексов наблюдается люминесценция в красной области спектра ([Zn₂(HL¹)₂Cl₄], $\lambda_{em} = 640$ нм; [Zn₂(HL¹)₂Br₄], $\lambda_{em} = 660$ нм), при этом возбуждение с $\lambda_{ex} = 460 - 480$ нм приводит к эмиссии в желтой области с $\lambda_{em} = 585$ и 600 нм, соответственно. Для комплекса иодида цинка(II) данная зависимость спектра эмиссии от возбуждения не наблюдается ($\lambda_{em} = 570 - 580$ нм).

[1] A.S. Berezin, K. A. Vinogradova, V. P. Krivopalov, E. B. Nikolaenkova, V. F. Plyusnin, A. S. Kupryakov, N. V. Pervukhina, D. Y. Naumov, M. B. Bushuev. *Chem. Eur. J.* 2018, 24, P.12790.

Благодарности – исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-13-00216, <https://rscf.ru/project/21-13-00216/>, <https://rscf.ru/en/project/21-13-00216/>, в Институте неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН.

e-mail: y.malakhova@g.nsu.ru (Ю. А. Малахова), bushuev@niic.nsc.ru (М. Б. Бушуев)

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ЦИКЛОПРОПАН-1,1-ДИКАРБОКСИЛАТОВ КОБАЛЬТА(II) И НИКЕЛЯ(II)

**А.К. Матюхина^a, Е.Н. Зорина-Тихонова^a, А.А. Корлюков^b, А.С. Головешкин^b,
К.А. Бабешкин^a, А.А. Сидоров^a, И.Л. Еременко^{a,b}**

^aИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, РФ

^bИнститут элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, РФ

Интерес к дизайну и синтезу координационных соединений Co^{II} и Ni^{II} оправдывается не только топологическим и структурным разнообразием, но и потенциальным их применением в области получения магнитных материалов [1-2], которая является крайне актуальной, так как современные информационные носители требуют значительного увеличения плотности хранения данных по сравнению с традиционными, а молекулярные магнетики способны сохранять намагниченность в течение некоторого времени при низких температурах. Для 3d-металлов, в особенности для Co^{II} , характерно увеличение магнитной анизотропии вследствие изменения окружения атома металла, что может быть достигнуто за счет использования различных органических лигандов. Замещенные малоновые кислоты, благодаря многообразию способов координации, позволяют получать различные по строению или размерности упаковки комплексы [3].

Данная работа посвящена синтезу и исследованию свойств координационных соединений Co^{II} и Ni^{II} с дианионами циклопропан-1,1-дикарбоновой кислоты (cpdc^{2-}) и с 1s- или 4f-металлами. В результате one-pot реакций было получено 16 ионных и 6 полимерных комплексов, где лиганд формирует с атомами 3d-металла структурно идентичный бисхелатный фрагмент $\{\text{M}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{cpdc})_2\}^{2-}$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Ni}^{\text{II}}, \text{Co}^{\text{II}}$) (рис. 1-2), а окружение атомов 3d-металла достраивается до октаэдра двумя атомами O молекул H_2O . В ходе исследования магнитного поведения было выяснено, что 5 из них относятся к классу молекулярных магнетиков.

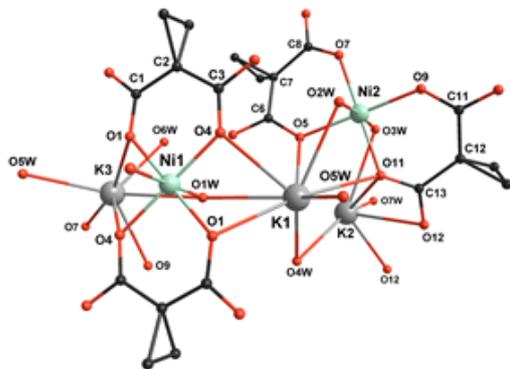


Рисунок 1 — фрагмент полимера
 $\{[\text{Ni}_3\text{K}_6(\text{cpdc})_6(\text{H}_2\text{O})_{15}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$
(сольватные молекулы и атомы H скрыты)

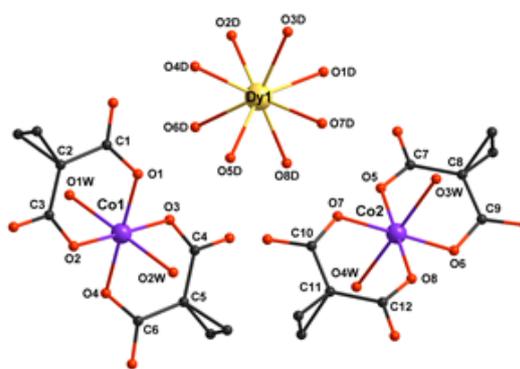


Рисунок 2 — комплекс
 $\text{NBu}_4[\text{Co}(\text{cpdc})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_2[\text{Dy}(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

- [1] R. Ruamps, R. Maurice, L. Batchelor et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, *135*, 3017-3026;
[2] M.-H. Zeng, M.-X. Yao, H. Liang et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2007, **46**, 1832-1835;
[3] F.A. Cotton // *Interscience: New York*, 1968, **10**, 223-226.

Благодарности – работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (19-73-10181).

e-mail: matyukhinaanya@gmail.com

СИНТЕЗ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ НОВЫХ ДЕНДРИМЕРНЫХ ПОРФИРИНОВ ЦИНКА(II), КОБАЛЬТА(II) И МАРГАНЦА(III).

В.А. Мозгова^{a,b}, Н. Бичан^a, М. Груздев^a, У. Червонова^a

^aИнститут химии растворов им. Г. А. Крестова РАН, Иваново, РФ

^bИвановский государственный химико-технологический университет, Иваново, РФ

В качестве одних из перспективных компонентов для фотовольтаических ячеек являются порфириновые комплексы, которые, как известно, играют важнейшую роль в процессе фотосинтеза [1]. Карбазольные молекулы – это люминофоры, которые обладают собственными фотофизическими и окислительно-восстановительными свойствами и являются перспективными дырочными проводниками. Введение карбазольных заместителей в мезо положения порфиринового кольца будет вносить вклад в улучшение фотоативных, донорных свойств порфиринов.

В докладе представлены данные по синтезу новых дендримерных карбазолсодержащих порфиринов двух генераций и их комплексов с цинком(II), кобальтом(II) и марганцем(III). На рисунке 1 представлена структурная формула порфирина 1-ой генерации. На рисунке 2 приведены электронные спектры поглощения (ЭСП) его комплексов с d-металлами.

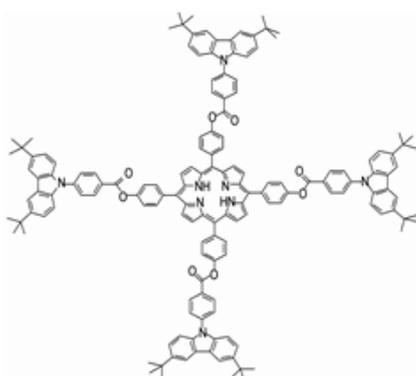


Рисунок 1. Структурная формула 5,10,15,20-Тетракис [4- (3,6-ди-трет-бутилкарбазол-9-илбензоилокси)] фенилпорфирина ($H_2(Carb)_4P$)

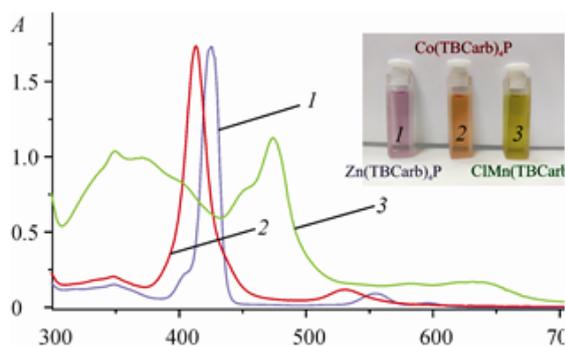


Рисунок 2. ЭСП комплексов цинка (1) кобальта (2) и марганца (3) с $H_2(Carb)_4P$ в хлороформе.

Для разработки синтеза новых порфиринов был выбран подход, основанный на синтезе сложных эфиров, производных 3,6-трет-бутил-замещенного карбазола с активной функциональной группой, через получение 3,6-ди-трет-бутил-карбазол-9-ил-бензойной кислоты. Порфирины первой и второй генерации были получены путём реакции этерификации по методу Стеглиха. Все синтезированные соединения охарактеризованы данными УФ-видимой, флуоресцентной, ИК-, ¹H ЯМР спектроскопией и масс-спектрометрией.

[1] B. K.C. Chandra, F. D'Souza, *Coord.Chem. Rev.*, 2016, 322, 104–141.

Благодарности – работы выполнены при поддержке гранта Президента Российской Федерации: МК-1741.2020.3.

e-mail: mozgova.varvara@mail.ru, bng@isc-ras.ru.



НОВЫЕ АСПЕКТЫ ХИМИИ ПОЛИОКСОМЕТАЛЛАТОВ, СОДЕРЖАЩИХ РУТЕНИЙ

А.А. Мухачева

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

На данный момент полиоксометаллаты (ПОМ) вызывают фундаментальный и прикладной интерес. Многие ПОМ показывают каталитическую активность, фото- и редокс-активность, противоопухолевую и противовирусную активность. Некоторые из них проявляют свойства, интересные для аналитической химии, магнетохимии и материаловедения. Особую категорию ПОМ составляют комплексы с благородными металлами, так как они могут обеспечить синергетический эффект в катализе широкого спектра реакций, а также открыть новые аспекты для изучения процессов самосборки.

Ru-содержащие ПОМ в данной работе были получены с использованием трёх различных подходов. Первый подход связан с перегруппировкой начального ПОМ $[\text{VNb}_{14}\text{O}_{42}(\text{CO}_3)_2]^{13-}$, сопровождающейся удалением двух ниобиевых фрагментов и координацией от 3 до 5 металлоорганических групп $\{(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Ru}\}^{2+}$. При этом в водном растворе образуется смесь $[\alpha\text{-}\{(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Ru}\}_4\text{VNb}_{12}\text{O}_{40}]^{7-}$ и $[\alpha\text{-}\{(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Ru}\}_3\text{VNb}_{12}\text{O}_{40}]^{9-}$, однако кристаллизуется только продукт с 4 металлоорганическими фрагментами. Хроматографическое разделение реакционной смеси этих комплексов приводит к неожиданному превращению обеих частиц в $[\alpha\text{-}\{(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Ru}\}_5\text{VNb}_{12}\text{O}_{40}]^{5-}$. Этот анион содержит пять координированных металлоорганических групп, занимающих как треугольные, так и прямоугольные грани.

Второй подход к синтезу основан на взаимодействии монолакунарного полиоксоаниона с положительно заряженным $\{\text{Ru}(\text{NO})\}^{3+}$, при этом координация происходит по месту вакансии. В результате образуется комплекс типа Кеггина $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Ru}(\text{NO})\}]^{4-}$. Для полученной тетрабутиламмониевой соли была изучена реакционная способность: при фотолизе раствора в ацетонитриле лиганд замещается на молекулу растворителя с образованием комплекса $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Ru}^{\text{III}}(\text{CH}_3\text{CN})\}]^{4-}$. Нагревание последнего с азидом натрия приводит к каскаду превращений с образованием трёх комплексов $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Ru}^{\text{III}}(\text{N}_3)\}]^{5-}$, $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Ru}^{\text{III}}(\text{N}_4\text{HC-CH}_3)\}]^{4-}$, $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{N}_2)\}]^{5-}$. Комплексы проявляют Red/Ox активность, что подтверждается электрохимическими исследованиями с помощью циклической вольтамперометрии.

Последний подход, использованный для получения Ru-содержащих ПОМ, связан со самосборкой многоатомных комплексов из простейших исходных строительных блоков $[(\text{C}_6\text{H}_6)\text{RuCl}_2]_2$ и Na_2WO_4 . Медленное упаривание реакционных растворов, имеющих pH от 5.0 до 9.0, приводит в каждом случае к кристаллизации одного типа полианиона с различной степенью протонирования: $\text{Na}_{5,5}\text{H}_{0,5}[\{\text{RuL}\}_2\text{W}_8\text{O}_{28}(\text{OH})_2]$, $\text{Na}_5\text{H}[\{\text{RuL}\}_2\text{W}_8\text{O}_{28}(\text{OH})_2]$, $\text{Na}_3\text{H}_3[\{\text{RuL}\}_2\text{W}_8\text{O}_{28}(\text{OH})_2]$, $\text{NaH}_5[\{\text{RuL}\}_2\text{W}_8\text{O}_{28}(\text{OH})_2]$, $\text{L}=\text{C}_6\text{H}_6$. Твёрдый продукт имеет необратимую волну окисления Ru(II)/Ru(III) и является активным при электрокаталитическом окислении метанола.

Благодарности – работа выполнена при поддержке РФФ (проект 19-73-10027).

e-mail: mukhacheva@niic.nsc.ru



СИНТЕЗ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ПРОИЗВОДНЫХ КЛОЗО-ДОДЕКАБОРАТНОГО АНИОНА С ЭКЗОПОЛИЭДРИЧЕСКИМИ НИТРИЛИЕВЫМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ

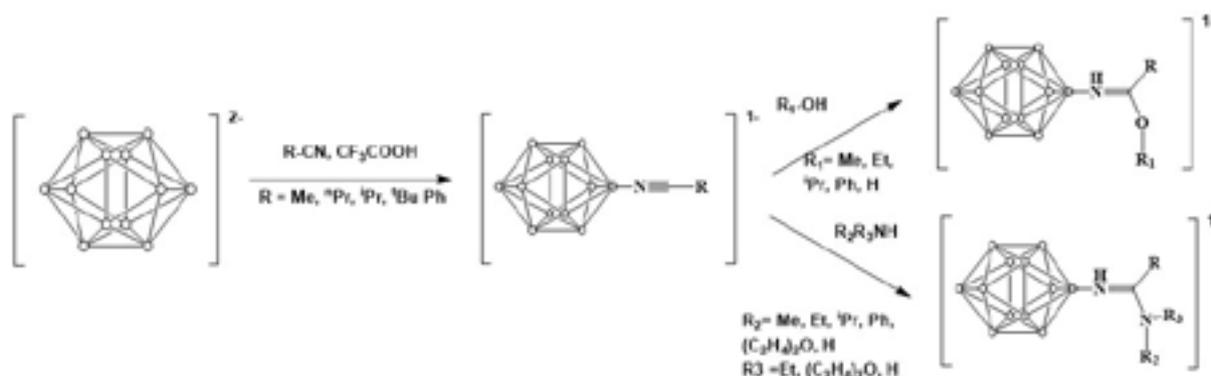
Нелюбин А.В., Жданов А.П., Жижин К.Ю.

Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова, Москва, Россия

Клозо-декаборатный анион является одним из важнейших представителей кластерных анионов бора, используемых для создания бионеорганических систем для терапии онкологических заболеваний. Важнейшей задачей в химии кластеров бора является разработка методов получения их конъюгатов с биологически активными молекулами для повышения селективности доставки препаратов бора в опухолевые ткани.

Модификация предварительно введённого нитрилиевого заместителя является хорошо изученным методом получения конъюгатов кластеров бора с различными биологическими молекулами. Основной задачей данной работы стала разработка методов получения нитрилиевых производных клозо-додекаборатного аниона, в ходе которой было изучено влияние условий синтеза и используемых реагентов на состав получаемых продуктов [1-3].

Следующим важным этапом являлось изучение процесса нуклеофильного присоединения к полученным нитрилиевым производным различных N- нуклеофилов, таких как первичные и вторичные амины, O- нуклеофилов, таких как вода и спирты.



[1] A. Nelyubin, I. Klyukin, A. Zhdanov, Russ. J. Inorg. Chem. **2019**. 64, 12, 1499–1506.

[2] A. Nelyubin, I. Klyukin, A. Novikov, Mendeleev Commun. **2021**. 31, 2, 201–203.

[3] A. Zhdanov, I. Klyukin, A. Bykov, Polyhedron. **2017**. 123, 176–183.

Благодарности – Работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований и при финансовой поддержке, грант 20-33-90119 Аспиранты

e-mail: nelyubin.av@yandex.ru



МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ОКТАЭДРИЧЕСКИХ КЛАСТЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ МОЛИБДЕНА С ФОТОИНДУЦИРУЕМЫМИ АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫМИ И ПРОТИВОВИРУСНЫМИ СВОЙСТВАМИ

Е.Д. Новикова^a, Е. Пронина^a, А. Алексеев^b, Л. Адаменко^b, М. Соломатина^b,
Ю. Воротников^a, М. Шестопапов^a

^a *Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, РФ*

^b *Федеральный исследовательский центр фундаментальной и трансляционной медицины,
Новосибирск, РФ*

В последнее время все большую актуальность приобретает вопрос о предотвращении распространения различных бактериальных и вирусных заболеваний. Большинство таких инфекций способно передаваться контактным путем при прикосновении к зараженной поверхности с последующим переносом возбудителя на слизистые оболочки. Одним из способов решения данной проблемы является разработка покрытий, обладающих фотоиндуцируемыми антибактериальными и противовирусными свойствами. В качестве активных компонентов таких покрытий могут выступать октаэдрические галогенидные кластерные комплексы молибдена, способные фотосенсибилизировать процесс генерации синглетного кислорода, а в качестве носителя – тканевые материалы, например, хлопок. Такие материалы будут, с одной стороны, безвредны для человеческого организма, а с другой – губительны для возбудителей различных инфекционных заболеваний.

Используемые в работе материалы были получены путем пропитки хлопковой ткани растворами кластерных комплексов молибдена состава $[Mo_6I_8L_6]^n$ ($L = NO_3^-, OTs^-, DMSO, OMe^-, I^-$) в различных растворителях с последующим высушиванием. Зависимость количества сорбированного комплекса от различных параметров, таких как температура, время проведения сорбции, концентрация кластерного комплекса и тип растворителя, была исследована методами электронной спектроскопии и атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой. В ходе работы было показано, что кластерные комплексы прочно связываются с носителем и не вымываются при стирке. Также для всех материалов была изучена их фотосенсибилизационная активность.

Для наиболее перспективных кластер-содержащих хлопковых материалов были начаты исследования фотоиндуцируемой антибактериальной активности. В результате работы было показано, что при облучении различных бактериальных культур, высаженных на поверхность тканевых материалов, наблюдалось снижение количества колониеобразующих единиц вплоть до 13 раз. Также было продемонстрировано, что кластер-содержащие хлопковые материалы обладают высокой противовирусной активностью по отношению к сезонному вирусу гриппа типа В: количество активных вирусных частиц снижалось вплоть до 1000 раз.

Благодарности – работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 20-53-26008.

e-mail: novikova@niic.nsc.ru, svezhentseva@niic.nsc.ru



LUMINESCENT METAL-ORGANIC FRAMEWORKS FOR THE DETECTION OF POLLUTANTS IN WATER

D.I. Pavlov, T. Sukhikh, A. Potapov

*Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry SB RAS, Russian Federation,
Prospekt Akademika Lavrent'yeva, 3, Novosibirsk, Novosibirsk oblast, 63009*

Metal-organic frameworks (MOFs) are an emerging class of functional porous materials comprised of metal ions or ion clusters (inorganic SBU) linked to each other by organic ligands to form a continuous 1D, 2D or 3D structure. They possess the defining properties of high accessible internal surface areas, permanent porosity and tailorable pore surfaces. These features allow MOFs to find applications in a wide range of scientific and industrial areas, i.e., heterogenous catalysis, gas storage and separation, water and/or heat harvesting, and sensing.

With the ever increasing number of pollutants and their quantities in the environment, designing the proper ways to reliably assess pollutants content in the natural medias has become a task of utmost importance. One of the most promising avenues there is the use of fluorescent probes, with the analytical signal being the change in their photophysical properties. In particular, fluorescent metal-organic frameworks are being actively investigated as a suitable probe in the detection methods design.

In this work, we demonstrate the design, synthesis, and characterization of the fluorescent analog of the famous member of UiO (University of Oslo) MOF family – UiO-68(O). This was achieved by combining the new ligand – derivative of 2,1,3-benzofurazan as a source of fluorescence with the well-established $Zr_6O_4(OH)_4$ building block (Figure 1). The resulting framework is robust, permanently porous (up to 2700 m^2/g), exhibits bright-green fluorescence and, most importantly, can be used as a 'turn-on' fluorescent sensor for the detection of aliphatic amines in aqueous media. Limits of detection, calculated from the fluorescence titration experiments data, came out to be as low as 0.7 mM for some of the amines. This is a promising result that demonstrates the versatility of MOFs in their application in fluorescent sensing.

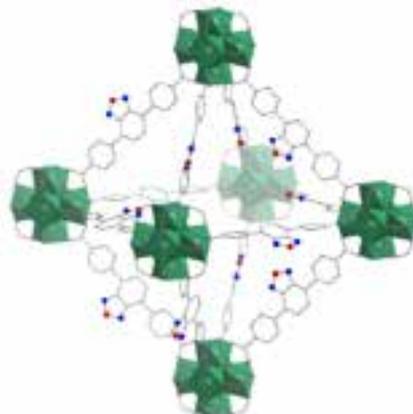


Figure 1. Fragment of the crystal structure of the UiO-68(O)

Acknowledgements - this work was supported by the RFBR project №20-33-70026.

e-mail: pavlov@niic.nsc.ru, sukhikh@niic.nsc.ru, potapov@niic.nsc.ru.



ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИЙ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ МЕЖДУ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМИ ФОСФИНОКСИДАМИ И НИТРАТАМИ ЛАНТАНОИДОВ

А.А. Петухова, Н.Е. Борисова, Ц.Б. Сумянова

МГУ им. М.В.Ломоносова, Москва, РФ

Для извлечения ионов f-элементов из отработанного ядерного топлива используют гетероциклические реагенты N,O-типа. Одним из важных факторов, влияющих на извлечение металлов, является устойчивость их комплексов. Целью данной работы было исследование реакций комплексообразования между гетероциклическими фосфиноксидами (*HDPPO* и *MeDPPO* см. рис.) и солями лантаноидов Ln^{3+} в ацетонитриле.

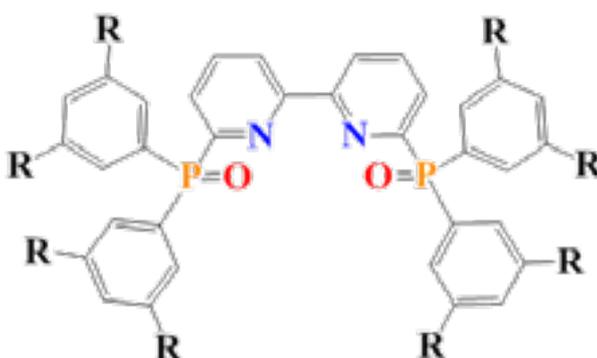


Рисунок. Структура 2,2'-бипирид-6,6'-ил-бис(ди-3,5-R-фенилфосфиноксида):
HDPPO R=H и MeDPPO R=Me

Методом изомольярных серий показано, что в растворе всех комплексы имеют состав металл:лиганд 1:1. Методом спектрофотометрического титрования определены константы устойчивости комплексов, результаты обработаны с помощью программы *HypSpec2014*. Значения констант устойчивости комплексов для *MeDPPO* были в диапазоне 5.5-6.5 и для *HDPPO* – 6.5-8.5. Также установлено влияние ионного радиуса f-элементов на значение устойчивости комплексов.

Благодарность – работа выполнена при поддержке гранта РФФИ (№ 21-73-20138)

e-mail: arisha.petukhova@mail.ru



ФОТОВОЛЬТАИЧЕСКИЕ ЯЧЕЙКИ НА ОСНОВЕ ПОЛИОКСОМЕТАЛЛАТОВ С БЛАГОРОДНЫМИ МЕТАЛЛАМИ

В. Г. Попова

*ФГАОУ ВО Новосибирский государственный университет, Новосибирск, РФ
ФГБУН Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН, Новосибирск, РФ*

Полиоксометаллаты (ПОМы) – обширный класс полиядерных неорганических соединений, которые за счет хорошей светочувствительности, способности подвергаться многоэлектронному окислению-восстановлению, каталитических свойств и относительной устойчивости могут быть использованы в качестве компонентов фотовольтаических ячеек, которые позволяют получать экологически чистую энергию из возобновляемых источников.

Использование ПОМов в качестве лигандов приводит к широкому разнообразию полиядерных соединений, которые обладают интересными физико-химическими свойствами. В этой области комплексы ПОМов с благородными металлами вызывают особый интерес, обусловленный в первую очередь каталитической активностью данного класса соединений.

В то же время, для создания солнечных элементов и светоизлучающих диодов используются соединения на основе димидов перилена-3,4,9,10-тетракарбоновой кислоты (PTCDI), которые интересны фото- и электрохимической активностью. В связи с этим комбинация таких объектов привлекает внимание для получения новых типов материалов.

В работе были получены комплексы ПОМов с благородными металлами типа $[PW_{11}O_{39}ML]^n$ с органическим катионом на основе перилена. Данные соединения были использованы в качестве компонентов фотовольтаических ячеек, для которых были определены вольтамперные характеристики.



Рис. 1. Схема фотовольтаических ячеек.

Благодарности – работа выполнена при поддержке РФФ (№ 19-73-10027)

e-mail: v.popoval@g.nsu.ru



REI₃ КАК УДОБНЫЙ ПРЕДШЕСТВЕННИК ДЛЯ СИНТЕЗА ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КЛАСТЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ

А.С. Пронин, Ю.В. Миронов

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

Высоковалентные кластерные комплексы рения, молибдена и вольфрама известны уже несколько десятилетий и стали предметом обширных исследований. Однако работы, посвящённые изучению кластерных комплексов, в большинстве своем сосредоточены на изучении свойств соединений, содержащих только один тип металла в кластерном ядре. Тем не менее, в литературе встречаются примеры гетерометаллических комплексов, свойства которых в значительной степени отличаются от свойств гомометаллических аналогов, чем привлекают внимание исследователей.

В данной работе мы изучили возможность использования иодида рения (III) для получения гетерометаллических кластерных комплексов. В результате была получена серия из 8 соединений с анионами $[\{Re_{4-x}Mo_xQ_4\}(CN)_{12}]^{n-}$ и $[\{Re_{4-x}W_xQ_4\}(CN)_{12}]^{n-}$ ($Q = S, Se; x = 2 - 3$), и были найдены условия для их выделения в индивидуальном виде. Кроме того, были получены первые уникальные примеры парамагнитных семиядерных кластерных комплексов $[\{Re_3MQ_4\}(CN)_9][\{Re_3Q_4\}(CN)_9]^{n-}$ ($Q = S, Se; M = Re, Mo, W$) (Рис.1). Такие соединения можно формально разделить на два фрагмента, первый – треугольный кластер $[\{Re_3Q_4\}(CN)_9]^{5-}$, второй – тетраэдрический комплекс с ядром $\{Re_3MQ_4\}$ ($Q = S, Se; M = Re, Mo, W$), где к трем атомам рения координировано по три терминальных лиганда CN^- , а к центральному атому металла – три атома селена от треугольного кластера. Следует отметить, что данный тип кластерных комплексов ранее не был описан не только для рения, но и для других переходных металлов.

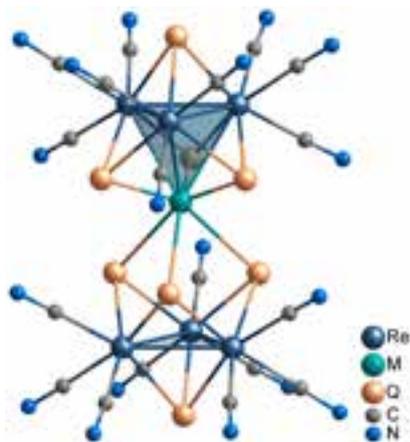


Рис. 1. Структура аниона $[\{Re_3MQ_4\}(CN)_9][\{Re_3Q_4\}(CN)_9]^{n-}$ ($Q = S, Se; M = Re, Mo, W$).

Благодарности - исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-90086.

e-mail: pronin@niic.nsc.ru



ПРОИЗВОДНЫЕ ДЕКСТРАНА КАК СТАБИЛИЗИРУЮЩИЕ АГЕНТЫ ДЛЯ КЛАСТЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ

Е.В. Пронина, Ю.А. Воротников, М.А. Шестопапов

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

Октаэдрические галогенидные кластерные комплексы молибдена и вольфрама благодаря таким свойствам, как люминесценция и способность фотосенсибилизировать процесс генерации синглетного кислорода, могут найти ряд применений в областях биологии и медицины. Однако большинство известных водорастворимых комплексов данного типа подвергаются гидролизу в водном растворе, что затрудняет их изучение в контексте биомедицинских применений, и одним из возможных путей решения данной проблемы является использование стабилизирующих агентов.

Ранее нами были получены водорастворимые люминесцентные комплексы $[\{M_6I_8\}(DMCO)_6](NO_3)_4$ ($M = Mo, W$), которые со временем гидролизуются в водном растворе. Для стабилизации данных комплексов были выбраны производные природного полисахарида декстрана. В своем составе декстран (Dex) содержит большое количество гидроксильных групп, которые могут быть легко модифицированы. Так окисление полимера пероксидом водорода приводит к образованию карбонильных и карбоксильных групп (OxDex). Дальнейшая модификация окисленного декстрана 4-аминотиофенолом (4-АТР) приводит к образованию тиол-модифицированного декстрана (Dex-SH) (в ходе данной реакции карбонильные группы OxDex образуют основание Шиффа с аминогруппой 4-АТР, которую впоследствии восстанавливают $NaBH_3CN$). В результате работы была получена большая серия образцов на основе кластерных комплексов $[\{M_6I_8\}(DMCO)_6](NO_3)_4$ ($M = Mo, W$) и производных декстрана (Dex, OxDex, Dex-SH). Наличие функциональных групп оказывает значительное влияние на степень включения комплекса в матрицу. Так, например, в окисленный полимер включается в 5 раз больше молибденового кластера чем в исходный декстран. В тоже время переход от OxDex к Dex-SH не приводит к значительным изменениям степени включения комплекса. Все полученные материалы проявляют типичную для кластерных комплексов красную люминесценцию с широким спектром эмиссии.

Поскольку исходные кластерные комплексы обладают низкой гидролитической стабильностью и почти моментально выпадают в осадок в растворах близких к физиологическим, то заключительным этапом работы было исследование стабильности полученных материалов в питательной среде. Для этого для всех образцов были записаны электронные спектры поглощения в зависимости от времени. Для материалов на основе исходного декстрана не удалось провести данный эксперимент, поскольку, как и в случае исходных комплексов, образцы моментально выпадают в осадок. В тоже время использование модифицированных декстранов привело к значительному увеличению стабильности образцов в питательной среде.

Благодарности – работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 20-33-90087)

e-mail: svezhentseva@niic.nsc.ru



СИНТЕЗ, ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ И МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ КОБАЛЬТА(II) С АНИОНАМИ МОНОКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

**И.К. Рубцова, С.А. Николаевский, Ю.К. Воронина, С.Н. Мельников,
К.А. Бабешкин, Н.Н. Ефимов, М.А. Кискин, И.Л. Еременко**

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

Гетерометаллические карбоксилатные 3d-4f-комплексы являются предметом пристального изучения в течение последних двух десятилетий, поскольку они проявляют нетривиальные фотолюминесцентные свойства и обладают значительным потенциалом в дизайне молекулярных магнетиков. С одной стороны, вариация ионов 4f-металлов при сохранении 3d-ионов и их лигандного окружения позволяет регулировать полный спин системы. С другой стороны, рациональный дизайн пространственных и электронных характеристик лигандного окружения позволяет в некоторой степени варьировать значение тензора магнитной анизотропии D. Таким образом, гетерометаллические 3d-4f-комплексы являются удобными моделями для поиска магнитно-структурных корреляций.

Взаимодействием комплексов $[\text{Co}_2\text{Ln}(\text{NO}_3)(\text{piv})_6(\text{MeCN})_2]$ с 2,2'-бипиридином было получено три изоструктурных соединения состава $[\text{Co}_2\text{Ln}(\text{NO}_3)(\text{piv})_6(\text{bpy})_2]$, где Ln = La; Eu; Gd.

В результате серии трехстадийных синтезов были получены металлокомплексы состава $[\text{Co}_2\text{La}(\text{NO}_3)(\text{dtb-bnz})_6(\text{L})_4]$, где dtb-bnz - анион 3,5-ди-трет-бутилбензойной кислоты, L = Py - пиридин; 3Ph-Py - 3-фенилпиридин. Строение всех указанных соединений однозначно установлено методом РСА. Также было обнаружено, что при отсутствии или существенном недостатке лигандов Py и 3Ph-Py образуется комплекс состава $[\text{Co}_2\text{La}(\text{NO}_3)(\text{dtb-bnz})_6(\text{MeCN})_4]$.

Исследование магнитных свойств соединения $[\text{Co}_2\text{La}(\text{NO}_3)(\text{dtb-bnz})_6(\text{Py})_4]$ выявило у него наличие свойств молекулярного магнетика. Получены следующие значения операционных параметров – барьера перемагничивания $\Delta E/k_B = 21.2$ К и времени релаксации $\tau_0 = 4.3 \times 10^{-7}$ с. Таким образом, полученный комплекс $[\text{Co}_2\text{La}(\text{NO}_3)(\text{dtb-bnz})_6(\text{Py})_4]$ является молекулярным магнетиком (Single Molecule Magnet), а его операционные параметры близки к значениям для известных в литературе тетраэдрических комплексов кобальта (II).

Благодарности – работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект 19-13-00436).

e-mail: i.rubczowa2014@yandex.ru, sanikol@igic.ras.ru

ПОЛУЧЕНИЕ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФОТОФИЗИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ЛЮМИНОФОРОВ КЛАССА BODIPY С РАСШИРЕННОЙ Р-ЭЛЕКТРОННОЙ СИСТЕМОЙ

Д.А. Сбытов, Е. Молчанов, Ю. Марфин

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, РФ

В настоящее время бордипириновые люминофоры, или BODIPY привлекают значительное внимание исследователей. Это обусловлено тем, что данные соединения проявляют интенсивные хромофорные и флуоресцентные свойства. Стоит отметить высокую устойчивость красителей данного класса, возможность тонкой настройки характеристик соединений для конкретных практических задач. Среди областей применения BODIPY можно выделить биомедицину, где они хорошо зарекомендовали себя в качестве флуоресцентных сенсоров и маркеров биологических процессов и содержания отдельных малых, в том числе био-молекул. Вместе с тем, до настоящего времени, наиболее изученными остаются соединения, максимумы поглощения и испускания которых находятся в спектральном диапазоне – 500-550 нм. Данный диапазон не является оптимальным для соединений, планируемых к использованию в биосистемах, более предпочтителен диапазон «терапевтического окна» - 650-800 нм. В этой связи, синтез и исследование характеристик соединений максимумы поглощения и флуоресценции которых соответствуют области 650-800 нм представляются актуальной задачей в химии органических люминофоров, в том числе BODIPY.

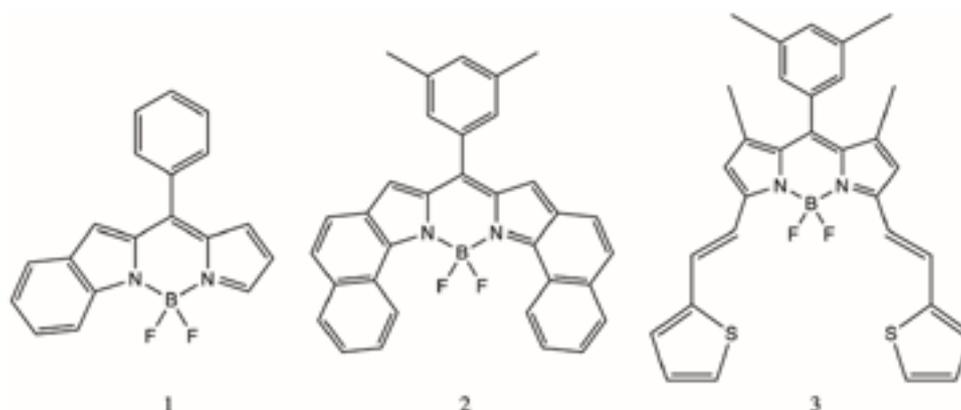


Рис. 1. Объекты исследования

В работе представлены методы синтеза и выделения трех соединений класса BODIPY (Рис. 1). В рамках исследования определены спектральные характеристики и проявление соединениями свойств флуоресцентных молекулярных роторов, что ранее не встречалось для подобных арил-функционализированных бордипириновых люминофоров как в отечественной, так и в зарубежной литературе.

Благодарности – работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (Проект 19-73-10107)

e-mail: sbytov.dima@mail.ru, evgenmolch@mail.ru, marfin@isuct.ru



ТЕРМОДИНАМИКА КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ, КИНЕТИКА РЕАКЦИЙ ЗАМЕЩЕНИЯ, СТРУКТУРА КОМПЛЕКСОВ И СТЕРЕОСЕЛЕКТИВНЫЕ ЭФФЕКТЫ В СИСТЕМАХ МЕДЬ(II) – ОЛИГОПЕПТИДЫ – ГИСТИДИН

Н.Ю. Серов, А.В. Ермолаев, Э.М. Гилязетдинов, М.С. Бухаров, К.В. Уразаева, В.Г. Штырлин

Химический институт имени А.М. Бутлерова, Казанский федеральный университет, Казань, РФ

Одной из важных проблем современного естествознания является проблема специфичности и селективности процессов в живой природе. Для разработки этой проблемы большое значение имеет изучение комплексообразования биометаллов с биолигандами. В настоящей работе методами pH-метрии, спектрофотометрии, ЭПР и остановленной струи с привлечением квантово-химических расчетов исследованы термодинамика комплексообразования, кинетика реакций замещения, структура комплексов и стереоселективные эффекты в системах медь(II) – олигопептиды (глицилглицин, глицил-L-тирозин, глицилглицилглицин, глицилглицил-L-тирозин) – L/D/DL-гистидин при 25 °C на фоне 1.0 М KNO₃.

Из результатов pH-потенциометрических и спектрофотометрических титрований путем математического моделирования по программе STALABS [1] были установлены составы, константы образования и индивидуальные спектры поглощения гомо- и гетеролигандных комплексных форм с олигопептидами. Данные по бинарным подсистемам медь(II) – L/DL-гистидин были заимствованы из работы [2]. Для прояснения координационного окружения меди(II) в исследованных комплексах была использована спектроскопия ЭПР. На основе экспериментальных и литературных данных по программам GAMESS [3] и ORCA [4] методом DFT на уровне CAM-B3LYP/TZVP с учетом эффектов среды в модели растворителя C-PCM были оптимизированы структуры комплексов.

Методом остановленной струи исследована кинетика реакций замещения олигопептидных лигандов на гистидин в условиях псевдопервого порядка при различных значениях pH и концентрациях гистидина. На основе экспериментальных данных предложен механизм процессов замещения, состоящий из стадии образования гетеролигандного интермедиата и стадии его превращения в бис-гистидинат, причем последняя является скоростью-определяющей. Были выявлены статистически значимые стереоселективные эффекты в образовании некоторых гетеролигандных комплексов, а также в реакциях замещения олигопептидов на анионную форму гистидина.

[1] A.A. Krutikov, V.G. Shtyrilin, A.O. Spiridonov, N.Yu. Serov, A.N. Il'yin, E.M. Gilyazetdinov, M.S. Bukharov, *J. Phys.: Conf. Ser.*, **2012**, 394, 012031-1-012031-6.

[2] V.G. Shtyrilin, Yu.I. Zyavkina, E.M. Gilyazetdinov, M.S. Bukharov, A.A. Krutikov, R.R. Garipov, A.S. Mukhtarov, A.V. Zakharov, *Dalton Trans.*, **2012**, 41, 1216-1228.

[3] M.W. Schmidt, K.K. Baldridge, J.A. Boatz, S.T. Elbert, M.S. Gordon, J.H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K.A. Nguyen, S.J. Su, T.L. Windus, M. Dupuis, J.A. Montgomery, *J. Comput. Chem.*, **1993**, 14, 1347-1363.

[4] F. Neese, *Wiley Interdiscip. Rev.: Comput. Mol. Sci.*, **2012**, 2, 73-78.

Благодарности – работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 18-33-20072.

e-mail: Serov.Nikita@gmail.com

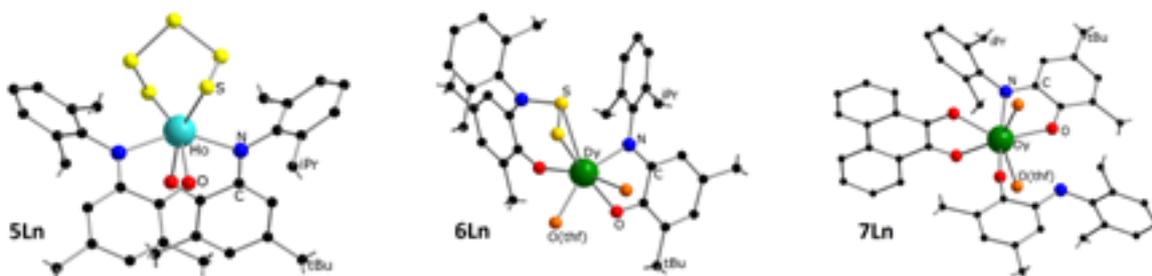


СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ВОССТАНОВИТЕЛЬНАЯ АКТИВНОСТЬ КОМПЛЕКСОВ ЛАНТАНОИДОВ (Dy, Ho) С О-ИМИНОБЕНЗОХИНОНОВЫМ ЛИГАНДОМ

Д.К. Синица, Н.А. Пушкаревский, Т.С. Сухих, С.Н. Конченко

Институт неорганической химии им. Николаева, Новосибирск, РФ

Замещенные *o*-иминохиноны являются примерами простых и хорошо изученных редокс-активных лигандов. Они могут обратимо принимать до трех электронов и таким образом менять свое зарядовое состояние: нейтральный иминохинон (IQ), иминосемихинон анион-радикал (ISQ⁻) и амидофенолят дианион (AP²⁻). Восстановительный потенциал *o*-иминохинонов находится между таковых для *o*-хинонов и *o*-дииминов, что существенно увеличивает разнообразие получаемых комплексов с *o*-иминосемихиноном в условиях, где *o*-хиноны восстанавливаются до дианионного состояния, а диимины остаются в нейтральном. Также, иминохиноны дают возможность «настройки» стерического влияния и редокс-потенциала путем варьирования необходимых заместителей у атома азота и в карбоцикле. Комплексы лантаноидов с иминохиноновыми лигандами остаются малоизученными. Учитывая большую магнитную анизотропию и высокий магнитный момент ионов лантаноидов [1], такие комплексы с лигандами в радикальном состоянии могут проявлять интересное сочетание магнитных и окислительно-восстановительных свойств.



Данная работа посвящена разработке методов синтеза, определению структур и восстановительной активности комплексов лантаноидов (Ln = Dy, Ho) с лигандом 4,6-ди-трет-бутил-N-(2,6-ди-изо-пропилфенил)-*o*-иминобензохиноном (dippIQ). Мы получили гомолигандные комплексы [Ln(dippIQ)₂I₃] (**1Ln**), восстановление которых 2 или 4 эквивалентами K₂S₈ приводит к [Ln(dippISQ)₂I(thf)₂] (**2Ln**) или [KLn(dippAP)₂(thf)₄] (**3Ln**), соответственно. Добавление 3-х эквивалентов K₂S₈ привело к смешанолигандному комплексу [Ln(dippAP)(dippISQ)(thf)₂] (**4Ln**). Для проверки восстановительных свойств комплексов, в качестве окислителей были взяты сера и фенантренхинон (PhenQ). В результате восстановления серы **3Ln** образуется комплекс с S₅²⁻ в координационной сфере, [Ln(dippISQ)₂(S₅)]⁻ (**5Ln**). Похожая реакция, но с комплексом **4Ln** приводит к внедрению цепочки из двух атомов серы по связи N–Ln с формированием нового типа лиганда (dippAP)S₂²⁻ и образованию комплекса [Ln(dippISQ){(dippAP)S₂}(thf)₂] (**6Ln**). Реакция **4Ln** с PhenQ приводит к его одноэлектронному восстановлению и образованию гетеролигандного комплекса [Ln(dippISQ)(dippISQ)(PhenSQ)(thf)₂] (**7Ln**). Обсуждаются возможные маршруты реакций, приводящие к указанным соединениям.

[1] D. K. Sinitsa, T. S. Sukhikh, S. N. Konchenko, N. A. Pushkarevsky, *Polyhedron*, **2021**, *195*, 114967.

Благодарности – работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 19-03-00568)

e-mail: sinitsa@niic.nsc.ru, nikolay@niic.nsc.ru



СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ ЛАНТАНИДОВ(III) С ПРОИЗВОДНЫМИ β -ЕНАМИНДИОНА

К.С. Смирнова^a, Е.А. Иванова^{a,b}, И.П. Поздняков^{b,c}, В.В. Доценко^d, Е.В. Лидер^{a,b}

^aИнститут неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

^bНовосибирский государственный университет, Россия

^cИнститут химической кинетики и горения им В.В. Воеводского СО РАН, Новосибирск, Россия

^dКубанский государственный университет, Краснодар, Россия

Получение координационных соединений редкоземельных металлов является актуальным направлением в химии. Эти комплексы интересны как магнитными и люминесцентными свойствами, так и биологической активностью широкого спектра. Несмотря на ярко выраженные люминесцентные свойства ионов лантанидов(III), выбор лиганда является одним из ключевых моментов работы. Ввиду того, что $f-f$ переходы являются запрещенными, возбуждение системы происходит непрямым способом: органический лиганд поглощает свет, переходит в возбужденное состояние и передает энергию иону металла, после чего происходит эмиссия. При этом для каждого иона лантанида(III) характерен определенный цвет излучения.

В данной работе в качестве лигандов были выбраны производные β -енаминдиона. Синтез соединений проводили путем смешивания растворов солей лантанидов(III) и лигандов в мольном соотношении 1:2. Полученные комплексы состава $[\text{LnL}_2\text{X}_3]$, где X – нитрат или хлорид-ионы, были охарактеризованы различными физико-химическими методами. По данным рентгеноструктурного анализа лиганды проявляют монодентатный и бидентатно-мостиковый способы координации. Благодаря мостиковой координации формируются полимерные цепочки или слоистые структуры (рис.1).

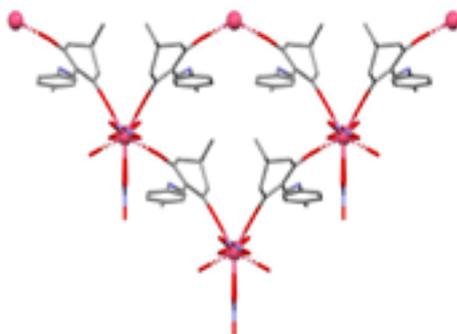


Рис. 1. Слоистая структура $[\text{LnL}_2(\text{NO}_3)_3]_n$.

При исследовании фотолюминесцентных свойств поликристаллических образцов при комнатной температуре получены данные о временах жизни возбужденных состояний, квантовых выходах и спектры возбуждения люминесценции и эмиссии. Установлено влияние различных функциональных групп как на люминесценцию лигандов, так и на излучение комплексов лантанидов(III).

Благодарности – исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-73-10207).

e-mail: smirnova_ksenya96@mail.ru



ФОТОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ [RuNO(Ind)₂Cl₃] И [RuNO(Im)₂Cl₃] В ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДЕ

Е.Д. Столярова^{a,b}, Г. Костин^b, А. Михайлов^b

^aНовосибирский государственный университет, Новосибирск, РФ

^bИнститут неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН, Новосибирск, РФ

Нитрозокомплексы рутения с N-донорными гетероциклами высокоактивны по отношению к различным раковым клеточным линиям в сравнении с цисплатином [1]. Молекула монооксида азота, связанная с рутением атомом азота в основном состоянии, может отщепляться от металла при облучении светом в растворе [2]. Такая способность может быть использована для создания медикаментозных прекурсоров для фотодинамической терапии рака.

Были синтезированы и охарактеризованы методами РСА, РФА, ИК-спектроскопии и ЦВА комплексы [RuNO(Ind)₂Cl₃] и [RuNO(Im)₂Cl₃] (Ind – индазол, Im – имидазол). Растворы с концентрацией ~10⁻⁴ М в ДМСО подвергли облучению светом с длиной волны 450 нм, 530 нм и 640 нм (последняя длина волны попадает в область терапевтического окна [3]). Показано, что облучение приводит к испусканию молекулы NO в раствор. Большой чувствительностью к свету и, соответственно, квантовым выходом реакции Ru(II)-NO⁺ → Ru(III) + NO⁰, обладает комплекс с индазолом – он имеет более сопряженную структуру лигандов и большие коэффициенты поглощения на длинах волн облучения.

Расчеты методом теории функционала плотности показывают, что перенос электронов при облучении комплекса [RuNO(Ind)₂Cl₃] светом с длиной волны 450 нм (НОМО-4) и 640 нм (НОМО-1) будет происходить с орбиталей гетероциклических лигандов на разрыхляющие орбитали Ru-NO (LUMO). В случае облучения [RuNO(Im)₂Cl₃] синим светом (450 нм) переходы НОМО-3 и НОМО-4 произойдут с хлоридных лигандов на фрагмент Ru-NO (LUMO), а облучение светом с длиной волны 530 нм ведет к переносу электронов с орбиталей имидазола.

[1] G. A. Kostin, A. A. Mikhailov, N. V. Kuratieva, D. P. Pischur, D. O. Zharkov, I. R. Grin, *New J. of Chem.*, **2017**, *41*, 7758-7765.

[2] M. J. Rose, P. K. Mascharak, *Coord. Chem. Rev.*, **2008**, *252*, 2093-2114

[3] Z. N. da Rocha; R. G. de Lima; F. G. Doro, E. Tfouni, R. S. da Silva, *Inorg. Chem. Commun.*, **2008**, *11* (7), 737-740.

Благодарности – исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Новосибирской области в рамках научного проекта № 20-43-543002\20

e-mail: elena.d.stolyarova@gmail.com



КОМПЛЕКСЫ ИМИДАЗО-1,10-ФЕНАНТРОЛИНОВ С КАТИОНОМ RU(II) КАК ФОТОСЕНСИБИЛИЗАТОРЫ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ ДЛЯ НУЖД ГАЗОВОГО АНАЛИЗА

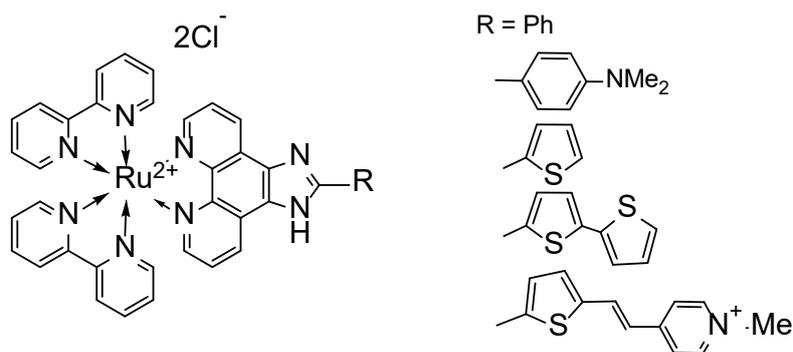
С.Д. Токарев^a, О. Федорова^a, Ю. Федоров^a, М. Румянцева^b, А. Насридинов^b

^a ИИЭОС РАН имени А.Н. Несмеянова, Москва, РФ

^b МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, РФ

Полипиридиновые имидазофенантролин-содержащие комплексы Ru(II) обладают рядом фотофизических и электрохимических свойств, представляющимися полезными для создания на их основе люминесцентных биомаркеров и хемосенсоров, фотоэлектрохимических ячеек, фотосенсибилизаторов и фотокатализаторов. Такие комплексы способны к фотоиндуцированному переносу электрона в зону проводимости некоторых полупроводниковых материалов, что делает их перспективными модификаторами для чувствительных элементов газовых сенсоров с целью и снижения рабочей температуры в результате фотосенсибилизации полупроводника. [1-3]

В данной работе синтезирована серия имидазо[4,5-f][1,10]фенантролин-содержащих лигандов и их комплексов с катионом рутения (II).



Оптическими и электрохимическими методами показано, что комплексы обладают высокими значениями времен жизни возбужденных состояний и подходящими значениями энергий ВЗМО и НСМО для переноса электрона на полупроводниковые оксиды SnO₂ и In₂O₃ – чувствительные элементы современных газовых сенсоров.

Для подтверждения данной гипотезы металлокомплексы наносили на наночастицы SnO₂ и In₂O₃. Для полученных гибридных органо-неорганических материалов были изучены оптические свойства с временным разрешением, проводимость при подсветке светодиодами и в темноте, а также исследованы сенсорные свойства по отношению к газам-окислителям NO₂ и NO в сухом воздухе при комнатной температуре в условиях периодической подсветки. Совокупность физико-химических методов показала, что модификация поверхности SnO₂ и In₂O₃ металлокомплексами привела к возникновению фоточувствительности и появлению воспроизводимого сенсорного сигнала в присутствии NO₂ и NO при комнатной температуре, что недоступно немодифицированным сенсорам. Наилучшие гибриды из серии оказались способны определять NO₂ и NO в пределах 0.25–2 ppm. При этом ПДК суточной дозы NO составляет 2.6 ppm.

[1] Wagner T., Kohl C. D., Malagù C., Donato N. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **2013**, 187, 488-494.

[2] Grätzel M. *Accounts of chemical research* **2009**, 42, 1788-1798.

[3] Mari C., Pierroz V., Ferrari S., Gasser G. *Chemical science* **2015**, 6, 2660-2686.

Благодарности – работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 20-73-00352)

e-mail: tokarev@ineos.ac.ru



ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ НИТРОАКВАКОМПЛЕКСОВ ИРИДИЯ(III)

П.А. Топчийн^{а,б}, Д. Васильченко^{а,б}

^аИнститут неорганической химии им. А.В. Николаева, Новосибирск, РФ

^бИнститут катализа им. Г.К. Борескова, Новосибирск, РФ

Иридий-содержащие материалы нашли широкое применение в различных каталитических процессах от селективного преобразования органических соединений, до фотокаталитического получения водорода и кислорода, а люминесцентные свойства, характерные для многих комплексных соединений иридия с гетероциклическими лигандами, делают их крайне ценными в качестве компонентов сенсibilизаторов и эмиттеров. На данный момент основными стартовыми реагентами являются галогенсодержащие соединения иридия (например, $\text{IrCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). В тоже время известно, что галогенид-ионы могут пагубно влиять на получаемые изделия. Однако отмечается, что наличие галогенид-ионов может сказываться на процессах формирования поверхности катализатора, приводить к уменьшению площади поверхности материала, спеканию активных центров, и т.д. Для полного удаления хлорид-ионов необходимо проведение высокотемпературной обработки, что не только дополнительно сказывается на характеристиках получаемого материала, но и делает сам процесс изготовления продукта более энергозатратным. Таким образом, разработка нового альтернативного предшественника иридия, не содержащего галогенид-ионы, представляется крайне интересной и актуальной задачей.

В качестве подобной альтернативы мы рассматриваем нитроаквакомплексы иридия(III). Данные соединения могут быть достаточно легко получены из гексанитроиридатов, являющихся полупродуктами аффинажа платиновых металлов, а кроме того они обладают рядом полезных свойств - термическая лабильность лигандов, высокая растворимость в воде и ряде органических растворителей, делающих их перспективными в качестве предшественников для приготовления иридий-содержащих гетерогенных катализаторов. Отдельно стоит отметить сильное *транс*-влияние NO_2 -лигандов, представляющее интерес с точки зрения замещения аквалигандов на органические моно- и бидентатные молекулы, для получения широкого спектра различных смешаннолигандных соединений иридия.

В настоящей работе рассмотрены процессы формирования нитроаквакомплексов иридия(III) вида $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_{6-n}(\text{NO}_2)_n]^{3-n}$ в ходе гидротермального преобразования солей гексанитроиридатов ($[\text{Ir}(\text{NO}_2)_6]^{3+}$), продемонстрировано влияние параметров процесса (температура, pH, время) на состав и строение образующихся продуктов. Практическое приложение подобных систем проиллюстрировано на примере приготовления фотокатализаторов $\text{Ir/g-C}_3\text{N}_4$ для получения водорода.

Благодарности – работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант РНФ 21-13-00314)

e-mail: topchiyan@niic.nsc.ru, vasilchenko@niic.nsc.ru



СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЛАНТАНИДОВ С ОСНОВАНИЕМ ШИФФА НА ОСНОВЕ ИЗОНИАЗИДА

**Е.А. Тюкачева, Е.Н. Зорина-Тихонова, М.А. Кискин, М.А. Шмелёв,
С.А. Николаевский, К.А. Бабешкин, Н.Н. Ефимов, И.Л. Еременко**

Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова РАН, Москва, РФ

Нами исследована возможность образования комплексов лантанидов Gd^{III} - Yb^{III} с основанием Шиффа на основе гидразида 4-пиридинкарбоновой кислоты и 2-пиридинкарбальдегида (HL) и изучено строение и магнитные свойства полученных соединений. HL представляет собой N,N,O-тридентатный хелатирующий лиганд.

Мономолекулярные молекулы-магниты (SMMs) на основе лантанидов потенциально могут быть использованы для создания магнитных устройств хранения данных с высокой плотностью, а также для разработки квантового компьютера. При поиске новых уникальных молекул-магнитов следует учитывать наличие сильной магнитной анизотропии молекулы. На сегодняшний день значительное внимание уделяется синтезу молекул, содержащих атомы лантаноидов, в особенности атомы Dy^{III} или Tb^{III} , главным образом, из-за наличия больших магнитных моментов и значительной магнитной анизотропии.

В результате реакций нитрата соответствующего лантанида $Ln^{III}(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ с HL в метаноле в присутствии Et_3N при соотношении реагентов 1:1 образуются комплексы $[Ln(H_2O)(CH_3OH)(NO_3)_2(L)]$. Изменение соотношения исходных реагентов нитрата металла(III) и HL на 1:2.5 ведёт к формированию комплекса с двумя анионами L^- : $[Ln(CH_3OH)(NO_3)(L)_2] \cdot CH_3OH$. Замена нитрата лантанида(III) на ацетат при сохранении соотношения $Ln^{III}:HL = 1:2.5$ позволила выделить соединения $[Ln(L)_3] \cdot H_2O \cdot CH_3OH$.

Все соединения были структурно охарактеризованы, были исследованы их магнитные свойства в температурном интервале 2-300 К и низкотемпературное магнитное поведение в динамическом АС-режиме. Измерения динамической магнитной восприимчивости выявили для ряда комплексов ненулевые значения мнимой компоненты динамической магнитной восприимчивости χ'' во внешнем магнитном поле. По данным магнетохимических исследований, среди полученных соединений комплекс $[Dy(CH_3OH)(NO_3)(L)_2] \cdot CH_3CN$ имеет наибольшую величину эффективного барьера перемagnичивания $\Delta E_{eff}/k_B = 254$ К.

Соединение $[Dy(CH_3OH)(NO_3)(L)_2] \cdot CH_3CN$ в дальнейшем планируется использовать в качестве платформы для синтеза гетерометаллических 3d-4f-комплексов с N-гетероциклическими карбеновыми лигандами.

Благодарности – работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант 19-13-00436).

e-mail: tyukachevae@mail.ru



ОКТАЭДРИЧЕСКИЕ КЛАСТЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ РЕНИЯ С ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИ АКТИВНЫМИ N-ДОНОРНЫМИ ЛИГАНДАМИ: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА

А.А. Улантиков, Я.М. Гайфулин, Т.С. Сухих, Ю.В. Миронов

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

Октаэдрические халькогенидные кластерные комплексы рения вызывают интерес у исследователей благодаря уникальному сочетанию высокой термодинамической стабильности кластерных ядер $\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}^{2+}$ (Q = S, Se, Te) и лабильности внешних лигандов, что позволяет сочетать в одном кластерном фрагменте свойства от различных функциональных групп. Варьирование состава внешнего лигандного окружения позволяет влиять на спектроскопические и электрохимические свойства кластеров [1]. Классический подход к получению октаэдрических комплексов рения с органическими лигандами заключается в осуществлении реакций в растворах. Такой подход приводит к образованию нескольких продуктов, содержащих различное количество органических молекул, координированных к кластерному ядру, что требует разделения полученной смеси на хроматографической колонке. Такой метод имеет ряд недостатков, среди которых выделяется низкий выход целевого соединения.

В данной работе мы сообщаем о новых подходах к синтезу тетразамещённых октаэдрических кластерных комплексов рения с общей формулой *транс*- $[\text{Re}_6\text{Q}_8\text{L}'_4\text{L}''_2]$, где Q = S, Se; L' = лиганды пиридинового ряда; L'' = Cl⁻, Br⁻, CN⁻. Ранее было показано [2], что синтез в расплаве апротонного органического лиганда приводит к получению нейтрального продукта. Действительно, при плавлении прекурсора $[\text{Re}_6\text{Q}_8\text{X}_6]^{4+}$ (X = Cl, Br) с такими лигандами, как 4,4'-бипиридин и 1,2-бис(4-пиридил)этилен, образовались нейтральные соединения, где органические молекулы заменили атомы галогенов в экваториальной плоскости. Однако такой подход ограничен термической устойчивостью органических молекул. Так, при плавлении прекурсора с 2-аминопиразином или 4-трет-бутилпиридином происходит осмоление. Поэтому для получения соединений с этими лигандами мы использовали гидротермальный синтез. Интересно отметить, что синтез в расплаве апротонного 4-аминопиридина, вопреки предположениям, привёл к образованию ионного гексазамещённого соединения $[\text{Re}_6\text{Q}_8(4\text{-ампу})_6]^{2+}$. Для всех полученных соединений состав и строение были подтверждены рядом физико-химических методов, а также были изучены люминесцентные и электрохимические свойства.

[1] J. C. P. Gabriel et al., *Chem. Rev.*, **2001**, 101(7), 2037-2066.

[2] M. A. Shestopalov et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129(12), 3714-3721.

Благодарности – исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-70112.

e-mail: ulananton@mail.ru



P-ELEMENT DIPYRRIN COMPLEXES STRUCTURE-ORGANIZATION-PROPERTIES IN LANGMUIR FLOATING LAYERS AND LANGMUIR-SCHAEFFER THIN FILMS

S.D. Usoltsev, O. Vodianova, A. Shagurin, Yu. Marfin

Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, Russia

Boron difluoride dipyrrens (BODIPY) have remarkable spectral and optical properties, namely, they possess narrow absorption bands with high extinction coefficients and high fluorescent quantum yields. Moreover, the stated properties are easily tunable by synthetic design and are susceptible to microenvironment properties (polarity, pH, temperature, viscosity etc.), allowing to consider these small molecules almost perfect molecular probes and labels for *in-vitro* and *in-vivo* imaging. [1, 2]

Until recent time, Boron (III) and zinc (II) dipyrrens were believed to be the only practically important fluorescent sensors of the class, until 2015 when oxyphosphorus dipyrren (PODIPY) emerged. They inherit brilliant luminescent properties of BODIPY dyes, being also p-element complexes, but also introduce improved polarity in an uncharged molecule. The latter are not enough studied even in solution, but are also subjected in this study, since their combination of properties is obviously making them even more interesting for imaging applications.

Interest in aggregational behavior of fluorescent dipyrren complexes is based on high influence of steady and excited state intermolecular interactions on their spectral properties. Recent studies allowed for deep understanding of such processes in solutions, but whereas solutions may be easily gradually concentrated to achieve equilibrium shift towards aggregated form, subsequent shift to solid phase is the one hard to investigate. Langmuir technique, allowing for a gradual transition from 2-D gas to condensed state, is highly suitable for modeling of this dark area in a range of possible dipyrrens microenvironments in terms of homointermolecular interactions.

We are about to present topical progress of studies covering relations between structure, molecular organization and properties in a range of BODIPY and PODIPY luminophores, utilizing liquid phase electronic spectroscopy and, most importantly, Langmuir techniques, throwing a first glance into a diffuse-to-condensed transition in dipyrrenate complexes.

[1] Solomonov A. V., Marfin Y. S., Rummyantsev E. V. *Dyes Pigm.* **2019**, 162, 517-542.

[2] Marfin, Y., Solomonov, A., Timin, A., and Rummyantsev, E. *Curr. Med. Chem.*, **2017**, 24(25), 2745-2772.

Благодарности – работа выполнена при поддержке гранта РФФИ (Проект № 20-33-90198), часть экспериментальных результатов получена с использованием технической базы Центра коллективного пользования ИГХТУ

e-mail: sergeyusoltsev@yahoo.com, marfin@isuct.ru

STRUCTURE IMPACT OF HETEROMETALLIC COLLOIDS CONSTRUCTED FROM DINUCLEAR AU(I) COMPLEX AND HEXAMOLYBDENUM CLUSTERS ON PHOTODYNAMIC THERAPY AND CELLULAR CONTRASTING FUNCTIONS

B.A. Faizullin^{a,b}, I. Strelnik^b, M. Sokolov^c, A. Karasik^b, A. Mustafina^b

^a *Kazan (Volga region) Federal University, Kazan, Russian Federation*

^b *Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry, FRC Kazan Scientific Center of RAS, Kazan, Russian Federation*

^c *Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry SB RAS, Novosibirsk, Russian Federation*

The present work for the first time introduces colloids constructed from oppositely charged blocks with specific intracellular distribution controlled by the structure of the anionic counterpart, namely hexamolybdenum cluster complexes.

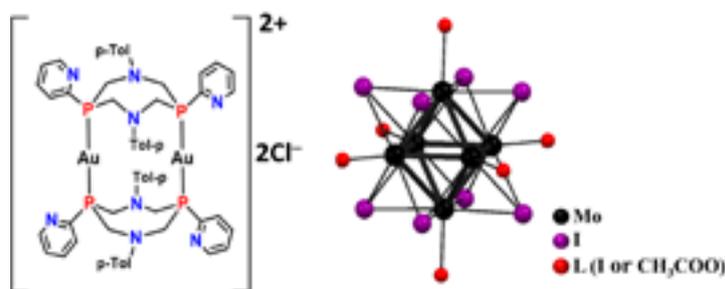


Fig. 1. Schematically represented structures of $[Au_2L_2]Cl_2$ complex and $[{Mo}_6I_8\{L'\}_6]^{2-}$ clusters.

In particular, binding of $[{Mo}_6I_8\{L'\}_6]^{2-}$ ($L'=I^-$, CH_3COO^-) with $[Au_2L_2]^{2+}$ (L is cyclic PNNP ligand) in 1:1 ratio is introduced as facile route for controlling the cytotoxicity and changing its mechanism. Incorporation of the clusters into the Mo_6-Au_2 aggregates is followed by both enhancing their red luminescence and restricting their photodynamic activity under the irradiation at 405 nm, although these tendencies are affected by the size of Mo_6-Au_2 aggregates. The cell internalization of Mo_6-Au_2 ($L'=CH_3COO^-$) colloids exhibits three-fold enhancement when their aggregation behavior is improved by the assembly with polylysine (PL). No effect of PL is observed for Mo_6-Au_2 in case of $L'=I^-$. PL- Mo_6-Au_2 colloids with $L'=CH_3COO^-$ are visualized as huge crystalline aggregates both out and within cell cytoplasm, while the smaller-sized (30-50 nm) PL- Mo_6-Au_2 ($L'=I^-$) is revealed in the cell nuclei. The photodynamic therapeutic effect of the PL- Mo_6-Au_2 colloids follows the tendency to ROS generation by the Mo_6-Au_2 colloids. The confocal microscopy imaging with the quantitative analysis of the colocalization in the lysosomal compartments indicate rather fast endo-lysosomal escape of the PL- Mo_6-Au_2 ($L'=CH_3COO^-$) nanoparticles, which explains their concentration followed by crystallization in cell cytoplasm.

Thus, the construction of heterometallic nanomaterial from the oppositely charged complexes with different functionality is a promising tool to control their cellular contrasting and therapeutic functions by a structure variation of constituents.

Acknowledgements – authors gratefully acknowledge Russian Science Foundation (DFG-RSF grant № 19-43-04119) for financial support and CSF-SAC FRC KSC RAS and Interdisciplinary Center for Analytical Microscopy at KFU for providing necessary facilities to carry out this work.

e-mails: bulat_faizullin95@mail.ru, igorstrelnik@iopc.ru, caesar@niic.nsc.ru, karasik@iopc.ru, asiyamust@mail.ru



VERSATILE CATALYTIC SYSTEMS FOR C-H ACTIVATION AND REDUCTIVE AMINATION BASED ON TETRAHYDROFLUORENYL RHODIUM COMPLEXES

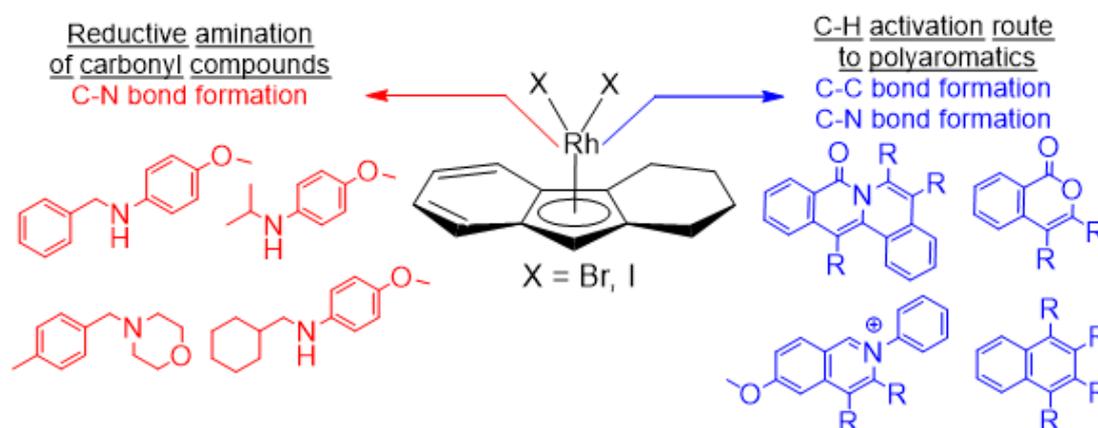
V.B. Kharitonov^{1,2}, D.A. Loginov¹

¹A.N.Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of Russian Academy of Sciences

²Dmitry Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, RUSSIA

Exploration of rhodium-based homogeneous catalysis is an intensively developing field of organometallic and organic chemistry. Usually, the rhodium atom is stabilized by cyclopentadienyl anion which acts as a supporting ligand. By analogy with cyclopentadienyl, indenyl ligand is another readily available supporting ligand for catalyst design [1]. In particular, indenyl is capable to provide an additional free coordination site at a metal atom as a result of an easy slippage of indenyl ligand from η^5 to η^3 coordination mode (the so called “indenyl effect”). However, this flexibility leads to a weakening of the metal–indenyl bond, which limits the catalytic applications of indenyl complexes [2]. The problem of weak binding could be solved by usage of polyalkylated indenenes [3,4], their synthesis requires multi-step procedures.

In the present work, we report a simple approach to disubstituted indenyl ligand from easily available 1,2,3,4-tetrahydrofluorene. Based on this methodology we were able to synthesize a number of rhodium complexes with different auxiliary ligands. The catalytic activity of complexes was tested in processes of C-C and C-N bond construction (Scheme 1), where they showed high and moderate yields [5]. X-ray structures of complexes and mechanistic details of catalytic reactions will be also discussed.



Scheme 1. The catalytic application of the 1,2,3,4-tetrahydrofluorenyl rhodium complexes.

[1] V. B. Kharitonov, D. V. Muratov, D. A. Loginov *Coord. Chem. Rev.*, 2019, 399, 1-24

[2] V. B. Kharitonov, E. Podyacheva, Y. V. Nelyubina, D. V. Muratov, A. S. Peregudov, G. Denisov, D. Chusov, D. A. Loginov *Organometallics* 2019, 38, 16, 3151–3158

[3] J. Terasawa, Y. Shibata, Y. Kimura, K. Tanaka *Chem. Asian J.* **2018**, 13, 505.

[4] N. Semakul, K. E. Jackson, R. S. Paton, T. Rovis *Chem. Sci.*, **2017**, 8, 1015-1020

[5] V. B. Kharitonov, S. A. Runikhina, Y. V. Nelyubina, D. V. Muratov, D. Chusov, D. Loginov *Chem. Eur. J.* <https://doi.org/10.1002/chem.202100572>

Acknowledgements – this work was supported by the Russian Science Foundation (Grant No. 19-73-20212)

e-mail: kharitonov55@yandex.ru, dloginov@ineos.ac.ru



СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ФОСФИНОАМИНОВ НА ОСНОВЕ 4-АМИНО-2,1,3-БЕНЗОТИАДИАЗОЛА И ИХ КОМПЛЕКСОВ С D-МЕТАЛЛАМИ

Р.М. Хисамов, Т.С. Сухих, Д.А. Баширов, С.Н. Конченко

Институт неорганической химии им. Николаева СО РАН, Новосибирск, РФ

Органические производные 4-амино-2,1,3-бензотиадиазола ($\text{NH}_2\text{-btd}$) и координационные соединения на их основе привлекают большое внимание исследователей благодаря богатству структурных мотивов и интересным фотофизическим свойствам [1]. $\text{NH}_2\text{-btd}$ флюоресцирует с максимумом при 410 нм. Модификация $\text{NH}_2\text{-btd}$ с помощью различных органических заместителей и комплексообразование с d-металлами приводит к изменению области эмиссии и ее механизма.

В данной работе были синтезированы три фосфорсодержащих производных 4-амино-2,1,3-бензотиадиазола со связями P-N: N,N-бис(дифенилфосфанил)-2,1,3-бензотиадиазол-4-амин ($(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N-btd}$) [2], N-дифенилфосфино-2,1,3-бензотиадиазол-4-амин ($\text{Ph}_2\text{PNH-btd}$) и N,N'-бис(2,1,3-бензотиадиазол-4-ил)-1-фенилфосфандиамин ($\text{PhP}(\text{NH-btd})_2$) [3]. Используя эти фосфиноамины в качестве лигандов получены координационные соединения d-металлов (Cu(I), Zn(II), Pt(II) и Pd(II)). Для фосфиноаминов и координационных соединений исследованы фотофизические свойства.

Фосфиноамины ($(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N-btd}$ и $\text{PhP}(\text{NH-btd})_2$) люминесцируют по типу флюоресценции с временем жизни в наносекундном диапазоне. Комплексы же с медью $[\text{CuCl}((\text{Ph}_2\text{P})_2\text{N-btd})_n]$ и $[\text{CuCl}(\text{PhP}(\text{NH-btd})_2)]$, в которых лиганды координированы через атомы азоты гетероцикла, демонстрируют эмиссию с временами жизни в микросекундном диапазоне - 55 мкс и 130 мкс соответственно.

В отличие от двух других фосфиноаминов, $\text{Ph}_2\text{PNH-btd}$ люминесцирует по типу флюоресценции и имеет нетривиальное послесвечение, которое можно описать как комбинацию термически активируемой замедленной флуоресценции (TADF) и фосфоресценции. $\text{Ph}_2\text{PNH-btd}$ в растворах разной концентрации в n-гексане показывает агрегационно-индуцированную эмиссию (AIE): увеличение концентрации значительно увеличивает квантовый выход эмиссии, а также время жизни возбужденного состояния. Координационные соединения $\text{Ph}_2\text{PNH-btd}$ с медью (I) $[\text{CuCl}(\text{Ph}_2\text{PNH-btd})_n]$, $[\text{CuCl}(\text{Ph}_2\text{PNH-btd})_2]$ и $[\text{CuCl}(\text{Ph}_2\text{PNH-btd})_3]$ и с цинком (II) $[\text{ZnCl}_2(\text{Ph}_2\text{PNH-btd})_2]$ также показали послесвечение фотолюминесценции.

[1] T.S. Sukhikh, D.S. Ogienko, D.A. Bashirov, S.N. Konchenko, Russ. Chem. Bull., **2019**, 68, 651–661.

[2] T.S. Sukhikh, R.M. Khisamov, D.A. Bashirov, V.Y. Komarov, M.S. Molokeev, A.A. Ryadun, E. Benassi, S.N. Konchenko, Cryst. Growth Des., **2020**, 20, 5796–5807.

[3] R. Khisamov, T. Sukhikh, D. Bashirov, A. Ryadun, S. Konchenko, Molecules, **2020**, 25, 2428.

Благодарности – работа выполнена при финансовой поддержке РФФ 21-13-00287

e-mail: khisrm@gmail.com, sukhikh@niic.nsc.ru



МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ КАРБОКСИЛАТОВ Tb-Eu ДЛЯ ЛЮМИНЕСЦЕНТНОЙ ТЕРМОМЕТРИИ

Л. Целых, М. Вяльцев, В. Кожевникова, В. Уточникова

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, РФ

Высокоточный контроль температуры необходим во время исследований во многих областях науки и техники. При этом использование привычных контактных методов часто оказывается затруднительно, например, при измерении температуры движущихся объектов или объектов небольшого размера, а также при визуализации градиента температур объектов сложной формы. Поэтому важной задачей является создание бесконтактных термометров с высокой точностью в узком диапазоне температур. Среди бесконтактных термометров люминесцентные термометры позволяют проводить одновременно картирование поверхности по температуре с высоким разрешением.

В качестве основы такого термометра перспективны соединения лантанидов, полосы люминесценции которых имеют малую ширину и постоянное положение. Среди них особенно важны координационные соединения из-за высокой интенсивности люминесценции, сенсibilизированной лигандом. Использование биметаллических соединений позволяет воспользоваться эффектом «внутреннего стандарта», что может избавить от дополнительной калибровки термометра.

Для равномерного распределения люминесцентного материала на поверхности были получены композитные материалы в полимерной матрице, в качестве которой исследованы полистирол, полиметилметакрилат, а также силикат натрия и эпоксидная смола. Для применений при повышенной температуре нами были исследованы различные термостабильные моно- и биметаллические карбоксилаты тербия и европия, известные своими высокими люминесцентными характеристиками.

Однако, как недавно было показано в нашей группе, четырехуровневые системы, основанные на комплексах тербия-европия, имеют ограниченное значение температурной чувствительности $S_T = \Delta E/kT^2$ [1]. Мы предположили, что можно обойти это теоретическое ограничение, если работа термометра основана не только на обратном переносе энергии, но включает еще один процесс, который протекает с разной эффективностью для ионов тербия и европия. В качестве такого процесса может выступить тушение люминесценции за счёт колебаний ОН-групп в составе лиганда.

Для проверки этой гипотезы в данной работе были синтезированы и исследованы серии гетерометаллических 2-, 3- и 4-гидроксibenзоатов тербия-европия для создания бесконтактных термометров. Дополнительный процесс тушения люминесценции за счёт колебаний ОН-группы, происходящий с разной эффективностью для тербия и европия, позволил увеличить теоретически ограниченную температурную чувствительность от 3 до 4 %·C⁻¹ для системы Tb_{0,8}Eu_{0,2}(3-hbz)₃(H₂O)_n при 97 °C. Также удалось увеличить квантовый выход европия от 0% в Eu(3-hbz)₃(H₂O)_n до 77% в Eu_{0,5}Tb_{0,5}(3-hbz)₃(H₂O)_n.

[1] Popelensky Th. Yu., Utochnikova, V. V., *Dalton Transactions*, **2020**, 49, 35, 12156-12160.

Благодарности – работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (20-73-10053).

e-mail: lyuba.tselih@mail.ru



КОМПЛЕКС Zr(IV) С ГАЛЛОЦИАНИНОМ МС КАК РЕАГЕНТ ДЛЯ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФТОРИД-ИОНА В ПРИРОДНЫХ ОБЪЕКТАХ

А.С. Чепрасова^а, Д.Б. Петренко^а, П.О. Лоскутов^а, Д.Ю. Марченко^б, Н.В. Васильев^а

^а *Московский государственный областной университет, Москва, РФ*

^б *РГУ нефти и газа имени И. М. Губкина, Москва, РФ*

Появление повышенных концентраций фтора в окружающей среде уже давно является опасным фактором современного экологического состояния развитых промышленных стран и требует строгого контроля концентраций этого элемента в природных и сточных водах, почвах, донных отложениях и других объектах. Для определения фторид-иона в природных объектах нашли методы потенциометрии с использованием ионоселективного лантанфторидного электрода и спектрофотометрические методы, основанные на разрушении фторид-ионом комплексов металлов с органическими реагентами, однако селективность и экспрессность этих методов не всегда оказываются достаточными для целей экологического контроля и мониторинга.

Нами предложен новый фотометрический метод определения фторид-иона, основанный на разрушении комплекса циркония с галлоцианином МС [1]:



Пик поглощения комплекса циркония с галлоцианином МС имеет плоскую вершину и при $\lambda_{\text{опт}}$ 610-620 нм практически не перекрывается с полосой поглощения галлоцианина МС. Реакцию можно охарактеризовать как высококонтрастную, $\Delta\lambda = 110$ нм. Эффект взаимодействия фторид-иона с комплексом циркония с галлоцианином МС наблюдается в широком диапазоне концентраций в растворах Zr(IV) и галлоцианина МС. На оптическую плотность растворов не влияет ни порядок сливания растворов компонентов, ни кипячение и последующее охлаждение растворов комплекса. Для практического применения удобным оказалось использовать раствор следующего состава: галлоцианин МС – 270 мг, $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ – 36 мг, 6М HCl – 250 см³, вода – до 500 см³. Раствор устойчив при хранении не менее года без потери аналитических свойств. Для определения фторид-иона в растворах прибавляли полученный раствор к исследуемой пробе в объемных отношениях 1 : 5.

При изучении влияния времени выдерживания растворов на развитие окраски выявлено, что оптическая плотность растворов практически мгновенно достигает постоянного значения и остается постоянной в течение десятков дней.

Разработанный метод обладает высокой селективностью по отношению к щелочноземельным, цветным и редкоземельным металлам, железу, сульфат-, нитрат- и фосфат- ионам и позволяет проводить определение фторид-иона в сложных по составу объектах без предварительно отделения матричных компонентов с пределом обнаружения - 0,02 мг/дм³. Диапазон линейности градуировочной зависимости для количественного определения фторид-иона составляет 0,03 - 2 мг/дм³.

Метод апробирован в анализе природных вод, сточных вод металлургического производства, криолита и конденсатов вулканических газов и показывает хорошую сходимость с результатами ионометрического анализа.

[1] D. Petrenko, D. Marchenko, N. Vasil'ev, *Microchem. J.* 2021, 106081

e-mail: DBPetrenko@yandex.ru, nikolai-vasilev@mail.ru, dmitrismailr@mail.ru



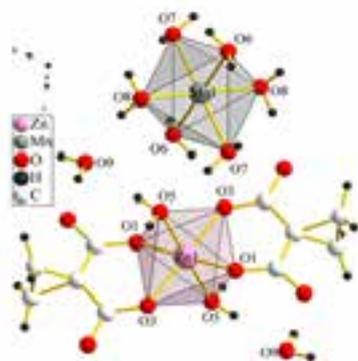
НОВЫЕ Mn^{II} - M^{II} ($M^{II} = Co, Ni, Cu, Zn$) СОЕДИНЕНИЯ С АНИОНАМИ ЦИКЛОПРОПАН-1,1-ДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

**А.С. Чистяков^a, Е.Н. Зорина-Тихонова^a, М.А. Шмелёв^a, А.В. Вологжанина^b,
Н.Н. Ефимов^a, М.А. Кискин^a, А.А. Сидоров^a, И.Л. Еременко^a**

^aИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, РФ

^bИнститут элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, РФ

Сочетание двух и более ионов металлов и органических лигандов в кристаллической упаковке в определенных случаях приводит к проявлению новых интересных физико-химических свойств (оптических, фотофизических, магнитных) - результата взаимодействий компонентов системы (перенос заряда, поглощение и передача энергии, обменные взаимодействия и др.). Хотя 3d-3d' гетерометаллические комплексы одни из самых многочисленных соединений, и химия таких комплексов активно изучается в рамках интересов в области катализа [1,2], в качестве прекурсоров для магнитных материалов и др., примеры малонатных соединений, сочетающих в своём составе атомы 3d-элементов с атомами других переходных металлов, в том числе и соединений Mn-3d, малочисленны [3].



Изоструктурные гетерометаллические ионные комплексы $[Mn(H_2O)_6][M^{II}(cpdc)_2(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$ ($M^{II} = Cu$ (1), Co (2), Ni (3), Zn (4); где $cpdc^{2-}$ это дианион циклопропан-1,1-дикарбоновой кислоты) были получены взаимодействием $MnSO_4 \cdot 5H_2O$ с сульфатами соответствующих 3d-металлов (Co^{II} , Ni^{II} , Cu^{II} , Zn^{II}) и $Ba(cpdc)$. Реакция взаимодействия комплекса 1 с пиразинном (pz) или 4,4'-бипиридином (bpy) приводит к связыванию металлоцентров с помощью N-донорных мостиковых лигандов с образованием гетерометаллических полимеров $\{[Cu_2Mn_2(H_2O)_6(cpdc)_4(pyz)] \cdot 6H_2O\}_n$ (5) и $[CuMn(cpdc)_2(bpy)_2]_n$ (6) соответственно.

По данным магнитных измерений для соединений $[Mn(H_2O)_6][M^{II}(cpdc)_2(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$ ($M^{II} = Cu$ (1); Zn (4)) наблюдается медленная магнитная релаксация, источником которой являются слабо анизотропные ионы марганца(II).

Рис. 1 – Структура соединения $[Mn(H_2O)_6][Zn(cpdc)_2(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$ (4)

[1] S. Pandey, G. Kumar and R. Gupta, *Cryst. Growth Des.*, **2019**, 19, 2723-2735.

[2] A.I. Nguyen, D.L.M. Suess, L.E. Darago, P.H. Oyala, D.S. Levine, M.S. Ziegler, R.D. Britt and T.D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, 139, № 15, 5579-5587.

[3] E.S. Bazhina, N.V. Gogoleva, G.G. Aleksandrov, M.A. Kiskin, N.N. Efimov, A.S. Bogomyakov, E.A. Ugolkova, V.V. Minin, A.A. Sidorov and I.L. Eremenko, *ChemistrySelect*, **2018**, 3, № 48, 13765-13772.

Благодарности - работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (19-73-10181).

e-mail: aleksandr.s.chistyakov@gmail.com



СИНТЕЗ ТИОЛАТНЫХ КЛАСТЕРОВ СЕРЕБРА $\{Ag_{20}\}$ И ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПРОДУКТОВ ИХ РАЗЛОЖЕНИЯ

А. Чупина^{a, b}, П. Абрамов^a

^a ФГБУН Институт неорганической химии им. А. В. Николаева
СО РАН, Новосибирск, РФ

^b ФГАОУ ВО Новосибирский государственный университет, Новосибирск, РФ

Кластеры благородных металлов формируют особую область в современной координационной химии. В зависимости от размеров они могут быть как молекулярными комплексами, так и наночастицами. Интерес к таким объектам связан, в первую очередь, с их каталитической активностью в широком спектре трансформаций органических субстратов. Кроме того, следует отметить приложения плазмонного резонанса в медицине, катализе и системах трансформации и передачи энергии.

В данной работе получены 3 новых нанокластера серебра, структуры которых определены с помощью РСА на монокристаллах. В серии взаимодействий $AgNO_3$ с $tBuSAg$ в разных условиях {а) в ДМФА; б) в присутствии NBu_4Br в ДМФА; в) в N-метил-2-пирролидоне (NMP)} были получены следующие соединения: а) $[Ag_{20}(tBuS)_{10}(DMF)_6(NO_3)_{10}]$ (1), б) $[Ag_{16}(tBuS)_8(NO_3)_7(DMF)_3Br] \cdot 3DMF$ (2), в) $\{[Ag_{20}(tBuS)_{10}(NO_3)_7(NMP)_8](NO_3)_{3.3}\}_{0.3} \{[Ag_{19}(tBuS)_{10}(NO_3)_8(NMP)_6]NO_3\}_{0.7}$ (3). Изучена термическая и фотостабильность полученных объектов. Продукты разложения данных комплексов под действием света были изучены различными физико-химическими методами. Они показали высокую электрокаталитическую активность.

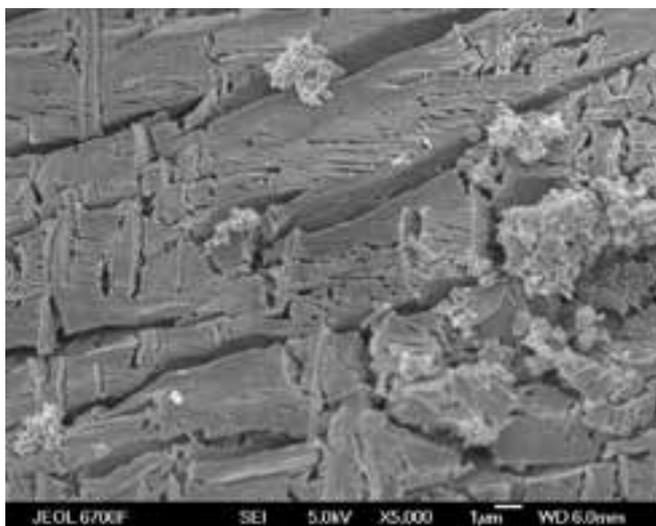


Рис. 1. Морфология поверхности продуктов разложения комплекса 2.

Благодарности - работа выполнена при финансовой поддержке гранта МД-396.2021.1.3.

e-mail: an.v.chupina@gmail.com



КОМПЛЕКСНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ НЕКОТОРЫХ ПРОИЗВОДНЫХ BODIPY И AZA-BODIPY

А. Шагуриц, А. Погонин, Д. Постникова, М. Савенкова, Ю. Марфин

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, РФ

Хромофоры и флуорофоры уже давно перестали быть просто красителями. Начиная от визуализации клеток в медицине и заканчивая OLED-дисплеями в электронике, флуорофоры стали важной частью нашей жизни. И все флуоресцентные молекулы обладают разными свойствами. Так, дизайн молекул для медицинского применения часто требует не только узких полос поглощения и испускания, но и сочетания высокого квантового выхода флуоресценции с длинноволновым поглощением.

Одними из наиболее популярных хромофрных соединений в последние годы являются борфторидные комплексы дипиррина (BODIPY) и аза-дипиррина (aza-BODIPY). Представители данных семейств сочетают в себе узкие полосы поглощения и испускания, высокий квантовый выход флуоресценции и возможность тонкой настройки физико-химических свойств за счёт введения различных заместителей. Для того, чтобы выбрать подходящий заместитель, имеет смысл прибегнуть к компьютерному моделированию.

В настоящей работе методами квантовой химии были исследовано строение, конформационное многообразие и электронные спектры поглощения некоторых производных BODIPY и aza-BODIPY. Поиск возможных конформеров проводился с помощью метадинамических симуляций на полуэмпирическом уровне CREST/GFN2-хТВ. На основе проведенных расчетов смоделированы вибрационно-разрешённые спектры поглощения и испускания. Вибронные спектры были получены в рамках модели вертикального градиента метода Франка-Кондона.

С помощью совместного электронографического/масс-спектрометрического эксперимента определено строение молекулы 8-метил-BODIPY в газовой фазе. В работе на примере фенил и тиофенил-замещенных aza-BODIPY рассмотрены вопросы определения конформационного состава с помощью метода газовой электронографии.

Благодарности – авторы выражают благодарность Российскому научному фонду (грант №19-73-10107) и Совету по грантам Президента Российской Федерации (грант Президента Российской Федерации № МК-5965.2021.1.3) за финансовую поддержку исследований.

e-mail: Shagurin.A.Y@gmail.com, pogonin@isuct.ru, marfin@isuct.ru



ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ГАЛОГЕНИДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ВИСМУТА И СУРЬМЫ

И.А. Шенцева

*Новосибирский государственный университет, РФ
Институт неорганической химии
им. А. В. Николаева СО РАН, Новосибирск, РФ*

Для висмута характерно образование полиядерных галогенидных комплексов с анионами как дискретного, так и полимерного строения. Но также известны примеры гетерометаллических галогенидных комплексов висмута [1] и сурьмы [2]. На данный момент нельзя предугадать состав и строение анионов галогенидных комплексов в зависимости от начальных условий реакции. Однако можно выделить основные факторы, влияющие на строение аниона: природа катиона, соотношение реагентов и условие кристаллизации. Гетерометаллические галогенидные комплексы могут обладать термохромизмом, и если имеют малую ширину запрещенной зоны, то могут использоваться как компоненты солнечных элементов [3].

В данной работе обсуждаются особенности синтеза новых гетерометаллических галогенидных комплексов висмута и сурьмы с медью, серебром. Проведена серия экспериментов с иодидом висмута или сурьмы, иодидом меди или серебра и с иодидной солью органического катиона, изучена роль соотношения реагентов и выбора растворителя при кристаллизации веществ. Исследовано термохромное поведение гетерометаллических иодидных комплексов висмута. Оптические спектры были измерены для серии соединений в диапазоне температур от комнатной до жидкого азота, что позволило установить зависимости ширины запрещенной зоны от температуры для каждого образца. В докладе обсуждаются структурные особенности, оптические свойства и термическая стабильность полученных соединений.

1. Adonin S.A., Sokolov M.N., Fedin V.P. Polynuclear halide complexes of Bi(III): From structural diversity to the new properties // *Coord. Chem. Rev. Elsevier B.V.* 2016. P. 1–21.
2. Dehnhardt N., Klement P., Chatterjee S., Heine J. Divergent Optical Properties in an Isomorphous Family of Multinary Iodido Pentelates // *Inorg. Chem.* 2019. N 16. P. 10983–10990.
3. Bi L.-Y., Hu Y.-Q., Li M.-Q., Hu T.-L., Zhang H.-L., Yin X.-T., Que W.-X., Lassoued M.S., Zheng Y.-Z. Two-dimensional lead-free iodide-based hybrid double perovskites: crystal growth, thin-film preparation and photocurrent responses // *J. Mater. Chem. A.* 2019. N 34. P. 19662–19667.

Благодарности – данная работа была поддержана грантом РФФИ (грант № 21-73-00192)

e-mail: i.shentseva@g.nsu.ru



РЕАКЦИИ ЭЛЕКТРОФИЛЬНО-ИНДУЦИРУЕМОГО НУКЛЕОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ В ОКТАГИДРОТРИБОРАТНОМ АНИОНЕ

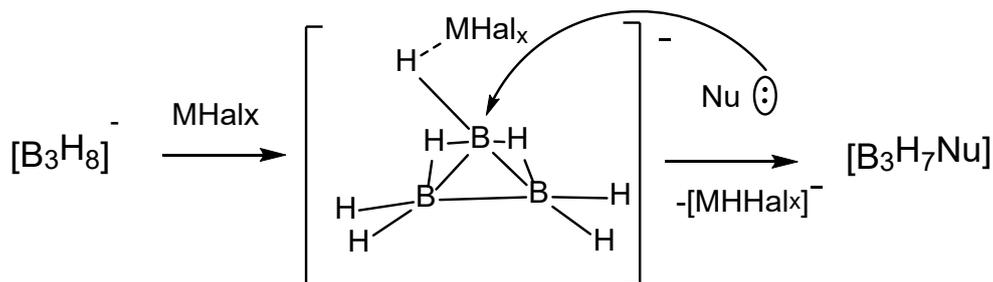
А. Шуляк, Н. Селиванов, А. Быков, К. Жижин, Н. Кузнецов

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, РФ

Разработка способов синтеза и изучение физико-химических свойств замещенных производных аниона $[B_3H_8]^-$ представляет собой научный интерес в области неорганической химии. Например, высокое содержание водорода в молекуле позволяет рассматривать данные производные в качестве химических аккумуляторов водорода [1].

В работе были получены замещенные производные $[B_3H_7Nu]$, $Nu = THF, CH_3CN, Ph_2CHCN$, тетрагидротиофен (ТНТ), тетраметилтиомочевина (ТМТУ) в присутствии ряда кислот Льюиса – галогенидов металлов: $TiCl_4, HfCl_4, ZrCl_4, AlCl_3, CuCl, FeCl_2, SnCl_2, TiCl_4, PdCl_2, MnCl_2$, а также некоторых комплексов металлов $CpMCl_3$ и $(Cp)_2MCl_2$ ($M=Ti, Zr, Hf$). Во всех случаях наблюдается замещение, при этом в случае с нитрилами, тетрагидрофураном и тетраметилтиомочевинной в избытке нуклеофила практически не наблюдается расщепление борного остова, в то время как в тетрагидротиофене замещенный продукт $[B_3H_7THT]$ реагирует с избытком нуклеофила с образованием $[BH_3THT]$ и $[THTBH_2HfCl_3]$.

Реакция протекает через образование переходного комплекса-интермедиата, который был зафиксирован методом низкотемпературного ЯМР. Скорость реакции определяется стабильностью данного комплекса. Частица $[MHal_x]^-$ является нуклеофилом по отношению к $[B_3H_7]$, поэтому саму реакцию замещения можно рассматривать как реакцию вытеснения слабого нуклеофила более сильным. Нуклеофильность этой частицы и, соответственно, стабильность данного комплекса определяется природой кислоты Льюиса.



$Nu = THF, CH_3CN, Ph_2CHCN, THT, TMTU$
 $M = Ti(IV), Hf(IV), Zr(IV), Al, Cu(I), Fe(II), Sn(II), Ti(II), Pd(II),$
 $Mn(II)$

[1] C. Yoon, P. Carroll and L. Sneddon, *J.am.Chem.Soc.*, **2009**, *131*, 855-864.

Благодарности – работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН

e-mail: at.shulyak@yandex.ru, goovee@yandex.ru, bykov@igic.ras.ru, zhizhin@igic.ras.ru, ntuz@igic.ras.ru



СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ И ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ КОМПЛЕКСОВ $E(C_6F_5)_3$ ($E = B, Al, Ga, In$) С ПИРАЗИНОМ

Н.А. Щербина, И.В. Казаков, А.Ю. Тимошкин

Институт химии СПбГУ, Санкт-Петербург, РФ

Донорно-акцепторные комплексы на основе элементов 13-15 групп находят широкое применение в современной химии. Они являются перспективными прекурсорами (SSP) для получения полупроводниковых пленок методом химического осаждения из газовой фазы (CVD) [1]. Летучесть комплекса и прочность донорно-акцепторной связи являются двумя ключевыми характеристиками для создания успешного SSP. Структура твердого комплекса во многом определяет его летучесть. Молекулярные комплексы имеют более низкие энтальпии сублимации и обычно более летучие, чем полимерные и ионные соединения [2]. Ранее было показано, что галогениды металлов 13 группы образуют с пиразином 1D координационные полимеры и только для GaI_3 установлено образование молекулярного комплекса состава 1:1 [3]. Известно также, что $B(C_6F_5)_3$ образует с пиразином комплекс состава 2:1, в котором атомы азота пиразинового кольца связаны с двумя молекулами кислоты Льюиса [4]. Подобные комплексы обладают окислительно-восстановительной активностью и могут быть использованы в микроэлектронике в качестве органических светодиодов (OLED) [5]. Из-за возможного существования нескольких структурных типов комплексов с пиразином интересно установить, как изменение центрального атома и введение C_6F_5 группы в молекулу акцептора повлияют на структуру образуемых комплексов.

В настоящей работе впервые синтезированы и охарактеризованы методом рентгеноструктурного анализа комплексы $E(C_6F_5)_3$ ($E = Al, Ga, In$) с пиразином, а также сольват $\{B(C_6F_5)_3 \cdot C_4H_4N_2\} \cdot C_7H_8$. Показано, что $E(C_6F_5)_3$ ($E = B, Al, Ga$) образуют с пиразином два типа структур – состава 2:1 и 1:1. $In(C_6F_5)_3$ образует только комплекс состава 2:1 даже в избытке пиразина. Летучесть и термическая устойчивость полученных комплексов охарактеризованы методами масс-спектрометрии и синхронного термического анализа.

[1] A. C. Jones and P. O'Brien, *CVD of Compound Semiconductors. Precursor Synthesis, Development and Applications*, VCH, Weinheim, Germany, **1997**.

[2] E.I. Davydova, T.N. Sevastianova, A.V. Suvorov and A.Y. Timoshkin, *Coord. Chem. Rev.*, **2010**, 254, 2031 – 2077.

[3] T.N. Sevastianova, M. Bodensteiner, A.S. Lisovenko, E.I. Davydova, M. Scheer, T.V. Susliakova, I.S. Krasnova and A.Y. Timoshkin, *Dalton Trans.*, **2013**, 42, 11589 – 11599.

[4] F. Focante, P. Mercandelli, A. Sironi and L. Resconi, *Coord. Chem. Rev.*, **2006**, 250, 170–188.

[5] M.M. Morgan, M. Nazari, T. Pickl, J.M. Rautiainen, H.M. Tuononen, W.E. Piers, G.C. Welch and B.S. Gelfand, *Chem. Commun.*, **2019**, 55, 11095-11098.

Благодарности – работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 18-13-00196) с использованием оборудования Ресурсных центров СПбГУ «Магнитно-резонансные методы исследования», «Рентгенодифракционные методы исследования» и «Термогравиметрические и калориметрические методы исследования».

e-mail: st055673@student.spbu.ru, i.v.kazakov@spbu.ru, a.y.timoshkin@spbu.ru

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ НОВЫХ НИТРОЗОКОМПЛЕКСОВ РУТЕНИЯ С ЛИГАНДАМИ БИОМИМЕТИКАМИ ПИРИДИНОВОГО РЯДА

И. Яковлев^{a, b}, А. Михайлов^b, Г. Костин^b.

^a Новосибирский национальный исследовательский государственный университет,
г. Новосибирск, Россия

^b ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
г. Новосибирск, Россия

Биологическая активность нитрозокомплексов рутения обуславливается возможностью фотохимического продуцирования высокоактивного медиатора – NO, оказывающего влияние на многие физиологические процессы. Вопрос применения соединений рутения в фотодинамической и фотохимической противораковой терапии становится всё более актуальным [1]. В данный момент проходят клинические испытания первый фотосенсибилизатор на основе Ru(II) [2]. Важно отметить, что наиболее перспективно себя показывают комплексы с лигандами пиридинового ряда.

Данная работа посвящена синтезу и исследованию свойств двух новых нитрозокомплексов рутения $[\text{RuNO}(\text{NO}_2)_2(\text{L})_2\text{OH}]$, где L = этилникотинат и метилникотинат. Методами ЯМР, ИК, РСА, РФА и элементного анализа была определена структура и показана однофазность полученных соединений. Исследование фотолиза комплексов в растворе ДМСО методами ИК- и UV/Vis-спектроскопии в статических условиях показало, что комплексы обладают высокой чувствительностью при облучении светом с длиной волны 450 нм. В процессе фотолиза происходит разрыв связи $\text{Ru}^{2+}\text{-NO}^+$ и образуются парамагнитные центры Ru(III) и NO^0 . Образование свободного NO было подтверждено методом ЭПР с использованием спиновой ловушки. Квантовые выходы реакций высвобождения NO для комплексов с этилникотинатом и метилникотинатом составили $\approx 2\%$.

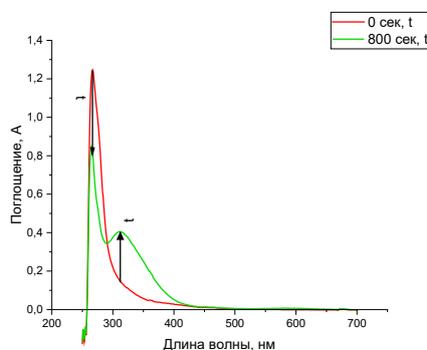


Рис. 1. UV/Vis спектр при облучение $[\text{RuNO}(\text{NO}_2)_2(\text{Et-nic})_2\text{OH}]$

[1] Lee S. Y., Kim C. Y., Nam T. G. Ruthenium complexes as anticancer agents: A brief history and perspectives // Drug Des. Devel. Ther. 2020. T. 14. С. 5375–5392.

[2] Monro S. et al. Transition Metal Complexes and Photodynamic Therapy from a Tumor-Centered Approach: Challenges, Opportunities, and Highlights from the Development of TLD1433 // Chem. Rev. 2019. T. 119. № 2. С. 797–828.

Благодарности - исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Новосибирской области в рамках научного проекта № 20-43-543002\20

e-mail: i.yakovlev@g.nsu.ru, amikhailov@niic.nsc.ru, kostin@niic.nsc.ru



ПОСТЕРНЫЕ
ДОКЛАДЫ





POLYNITROGEN AZOLES IN THE DESIGN OF IRIIDIUM(III) CYCLOMETALATES: COMBINED EXPERIMENTAL AND THEORETICAL STUDY

H. Zhurauleva, Vitaly Matulis, T. Serebryanskaya

Research Institute for Physical Chemical Problems, Belarusian State University, Minsk, Belarus

Iridium(III) cyclometalated complexes are of great interest due to their current and potential application in OLED devices, photoredox catalysis and bioimaging [1, 2]. Incorporation of polynitrogen heterocycles into the structure of either cyclometalating or ancillary ligands is widely exploited to fine tune photophysical properties, photostability and bioactivity of the derived iridium species. However, simultaneous modification of both cyclometalating and ancillary ligands with polynitrogen appendants is extremely rare [3]. Here, we report synthesis of four novel Ir^{III} complexes featuring 1,2,3-triazole derivatives as cyclometalating ligands as well as pyridyl-functionalized tetrazoles as N,N-bidentate ancillary ligands.

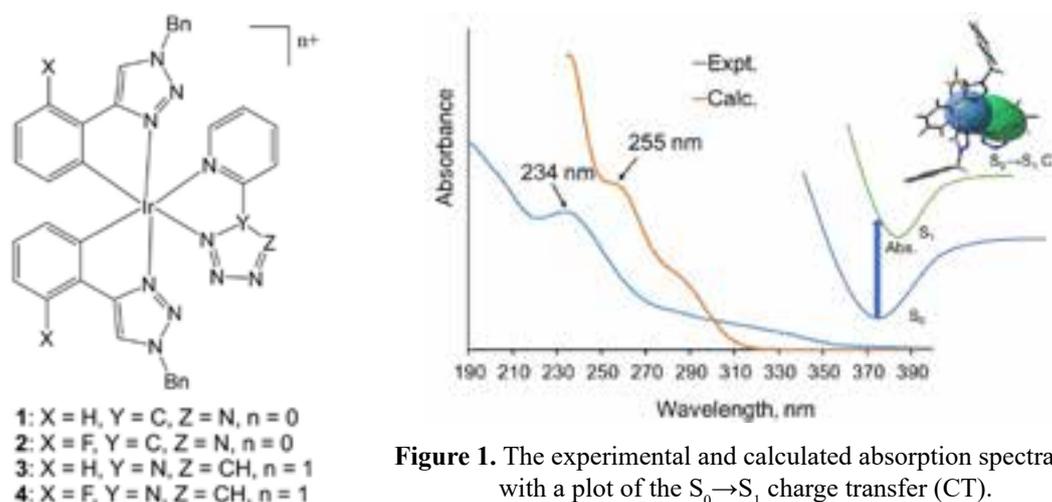


Figure 1. The experimental and calculated absorption spectra of **1** with a plot of the $S_0 \rightarrow S_1$ charge transfer (CT).

Complexes **1-4** were synthesized starting from K_3IrCl_6 and the corresponding 1,4-substituted 1,2,3-triazoles with a subsequent cleavage of the Ir dimers with 2 eqv. of 5- or 1-substituted tetrazole *via* the earlier reported procedures [1, 3] and fully characterized by analytical and spectroscopic techniques. Their absorption and emission properties were investigated by DFT method within wB97XD functional using SDD and 6-31+G(d) basis sets for Ir and nonmetal atoms, respectively. Calculations predict a larger charge transfer for $S_0 \rightarrow S_1$ transitions in cationic complexes **3** and **4** in comparison with neutral ones (**1** and **2**) (see Fig. 1), and a slight blue-shift of the first emission maxima corresponding to $T_1 \rightarrow S_0$ transitions that occur at 508–512 nm for fluorinated species **2** and **4** compared with 522–525 nm for complexes **1** and **3**.

[1] F. Monti, A. Baschieri, L. Sambri, and N. Armaroli, *Acc. Chem. Res.*, **2021**, 54, 1492-1505.

[2] C. Caporale and M. Massi, *Coord. Chem. Rev.*, **2018**, 363, 71-91.

[3] F. Monti, A. Baschieri, I. Gualandi et al., *Inorg. Chem.*, **2014**, 53, 7709-7721.

Acknowledgements – This work was financially supported by the BRFFR grant № X20P-066.

e-mail: hanna.zhuravleva2000@gmail.com, serebryanskaya.t@gmail.com

ЭМИССИЯ, ВЫЗВАННАЯ АГРЕГАЦИЕЙ, В КОМПЛЕКСАХ ЗОЛОТА(I), НЕСУЩИХ ТЕРПИРИДИЛЬНЫЙ ФРАГМЕНТ

Е. Абрамова, Е. Костенко, Е. Елисеенков, В. Боярский, Е. Грачева

Институт химии, Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, РФ

В настоящее время активно изучаются соединения, проявляющие так называемую эмиссию, вызванную агрегацией (AIE, *aggregation induced emission*), когда неизлучающие или слабо излучающие в растворе молекулы демонстрируют усиленную люминесценцию при образовании агрегатов. AIE противопоставляется частому для органических люминофоров гашению, вызванному агрегацией, которое препятствует разработке эффективных люминесцентных твердотельных материалов. С момента открытия явления AIE было создано большое количество органических систем, демонстрирующих этот феномен (*люминогенов*), но комплексов переходных металлов, способных к проявлению AIE (*металлорганических люминогенов*) известно крайне мало. Потенциально, одними из них являются комплексы золота(I) в силу возможности проявления межмолекулярных ауофильных взаимодействий, реализация которых в сочетании с линейным координационным окружением атома золота(I) способствует образованию супрамолекулярных структур [1]. В настоящей работе сообщается о синтезе шести новых мономерных комплексов золота(I), несущих терпиридилный фрагмент на периферии лигандного окружения (Рис. 1).

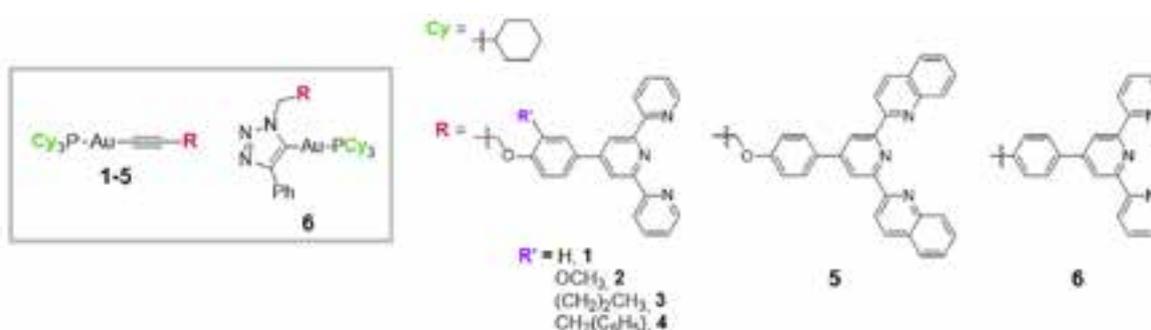


Рисунок 1. Комплексы золота(I).

На основании полученных данных о фотофизических свойствах этих комплексов сделано заключение о том, что проявление ими фосфоресценции в твердой фазе связано с формированием жесткой матрицы вследствие проявления нековалентных межмолекулярных взаимодействий, что позволяет отнести новые комплексы золота(I) к уникальному классу металлорганических люминогенов.

[1] Alam P. et al. *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.*, 2019, Vol. 41.

Благодарности - Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 21-13-00052) с использованием оборудования РЦ Научного парка СПбГУ: «Магнитно-резонансные методы исследования», «Методы анализа состава вещества», «Оптические и лазерные методы исследования вещества» и «Рентгенодифракционные методы исследования».

e-mail: yajejenya@gmail.com, e.grachova@spbu.ru



АЦЕТИЛКАРБАМИДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ БРОМИДОВ НЕКОТОРЫХ ЛАНТАНИДОВ. ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ

П.В. Акулинин^а, Е.В. Савинкина^а, М.С. Григорьев^б

^аРТУ МИРЭА, Москва, РФ

^бИФХЭ им. А. Н. Фрумкина РАН, Москва, РФ

Поиск неизоструктурных соединений в ряду лантанидов имеет практическую важность для их разделения методом перекристаллизации.

Ранее было показано, что соединения хлоридов редкоземельных элементов с ацетилмочевинной (AcUr) образуют два изоморфных ряда: $[\text{Ln}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Cl}_3$ (Ln = La – Sm) и $[\text{Ln}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_3$ (Ln = Ho – Lu, Y) [1]. В то же время, структура комплексов соответствующих бромидов для всего ряда не была изучена.

Взаимодействием LnBr_3 (Ln = Nd, Sm, Gd, Dy, Ho, Er, Tm) с ацетилмочевинной в водно-этанольных растворах получены соответствующие комплексные соединения, существенно различающиеся составом и структурой.

Методом РСА показано существование нескольких изоморфных рядов ацетилкарбамидных комплексов бромидов РЗЭ: $[\text{Ln}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Br}_3$ (Ln = Nd (**I**), Sm (**II**)), $[\text{Gd}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Br}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**III**), $[\text{Ln}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_{4.5}][\text{Ln}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Br}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Ln = Dy (**IV**), Ho (**V**)), $[\text{Ln}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Br}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (Ln = Er, $n = 0$ (**VI**), Ln = Tm, $n = 1$ (**VII**)).

Таблица 1. Результаты рентгеноструктурного анализа соединений **I** – **VII**.

Соединение	I		II		III	IV	V	VI	VII
<i>T</i> , К	100(2)	296(2)	100(2)	296(2)	296(2)	296(2)	296(2)	296(2)	100(2)
Пр.гр	<i>P2</i> ₁	<i>C2</i>	<i>P2</i> ₁	<i>C 2</i>	<i>C2/c</i>	<i>C2/c</i>	<i>C2/c</i>	<i>Pbca</i>	<i>Pbca</i>
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> , Å	18.18, 23.39, 7.50	18.35, 7.83, 7.63	18.09, 23.35, 7.47	18.29, 7.81, 7.60	37.50, 7.01, 19.00	33.89, 13.97, 19.02	33.86, 13.96, 18.96	12.18, 13.23, 25.79	12.05, 13.44, 25.77
β , град.	112.7	113.5	112.8	113.7	120.3	111.84	111.81	90	90
<i>V</i> , Å ³	2942.9	1005.14	2906.7	990.77	4307.6	8355.7	8319.5	4155.4	4174.2
<i>Z</i>	6	2	6	2	8	8	8	8	8

Соединения **I** и **II** обладают полиморфными модификациями при низкой температуре, а **IV** и **V** включают катионы $[\text{Ln}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_5]^{3+}$ и $[\text{Ln}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{3+}$ (в соотношении 1 : 3) что ранее не наблюдалось. AcUr во всех комплексах координирован бидентантно, через кислород. Результаты в целом коррелируют с данными, полученными в [1] для хлоридных соединений, однако бромидные соединения отличаются значительно большим структурным разнообразием.

[1] Isbjakowa A. S., Grigoriev M. S., Golubev, D. V., Savinkina, E. V. *Journ. of Mol. Str.* **2020**, 1201, 2

Благодарности – ЦКП ФМИ ИФХЭ РФН и ЦКП РТУ МИРЭА

e-mail: p.akulinin@inbox.ru, savinkina@mirea.ru

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ N-[2-(5,6-ДИГИДРОБЕНЗИМИДАЗО[1,2-С]ХИНАЗОЛИН-6-ИЛ)ФЕНИЛ]-4-МЕТИЛБЕНЗОЛСУЛЬФАМИДА И ЕГО ЦИНКОВОГО КОМПЛЕКСА В ТВЕРДОМ СОСТОЯНИИ И В РАСТВОРЕ

Яна Альбрехт^a, Виктор Плюснин^b, Максим Милутка^c, Леонид Попов^c, Анатолий Бурлов^c

^aНовосибирский государственный университет, Новосибирск, РФ

^bИнститут химической уинетики и горения СО РАН, Новосибирск, РФ

^cЮжный федеральный университет, Ростов-на-Дону, РФ

Среди бензимидазолсодержащих координационных соединений уделяется особое внимание цинковым комплексам [1] ввиду их фото- и электролюминесцентных свойств, а также возможности их использования в качестве OLED-материалов. Кроме того, комплексы металлов с основаниями Шиффа также широко исследуются благодаря выдающимся люминесцентным свойствам, которые обуславливают их применение в лазерах, транзисторах и флуоресцентных датчиках для высокоспецифичных зондов.

Представленные ниже соединения: N-[2-(5,6-дигидробензимидазо[1,2-с]хиназолин-6-ил)фенил]-4-метилбензолсульфамид (L) и его цинковый комплекс (ZnLCl₂) (Рис. 1) являются как производными бензимидазола, так и основаниями Шиффа, что позволяет ожидать от них интересных оптических свойств, а также наличия яркой люминесценции.

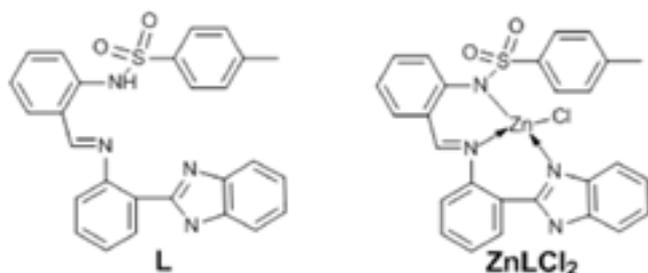


Рис. 1. Структура лиганда L (1) и комплекса ZnLCl₂.

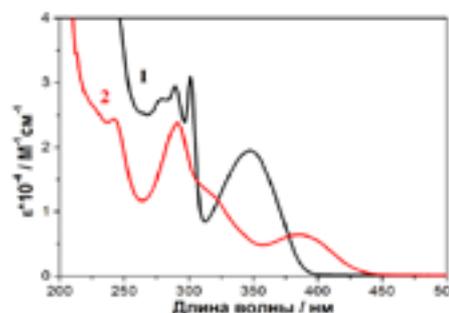


Рис. 2. Спектры поглощения лиганда L (1) и комплекса ZnLCl₂ (2) в CH₃CN.

Целью данной работы является исследование фотохимических и фотофизических свойств лиганда L и комплекса ZnLCl₂ методом оптической спектроскопии, а также с помощью время-разрешенной люминесценции. Спектры поглощения лиганда и комплекса отличаются (Рис. 2), однако спектры возбуждения и испускания люминесценции совпадают, что может быть связано со слабой диссоциацией комплекса и отсутствием его собственной люминесценции. При этом квантовый выход люминесценции свободного лиганда в растворах в несколько раз больше, чем у комплекса. Также были определены квантовые выходы фотохимической деградации данных соединений. Дальнейшее изучение лиганда и комплекса предполагает установление интермедиатов, а также предложение механизма фотохимических реакций.

[1] A.S. Burlov, V.G. Vlasenko, Y.V.Koshchienko, M.S. Milutka, E.I. Mal'tsev, A.V. Dmitriev, D.A. Lypenko, N.V. Nekrasova, A.A. Kolodina, N.I. Makarova, *Appl. Organomet. Chem.*, **2021**, 35, e6107.

Благодарности - Работа была поддержана Российским Фондом Фундаментальных Исследований (гранты №20-03-00708, 20-33-90193 и 20-33-90044)

e-mail: yana.albrekht@gmail.com



СИНТЕЗ И ЦИТОТОКСИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ СОЕДИНЕНИЙ ОЛОВА С ДИКЛОФЕНАКОМ

Т. Антоненко, Д. Шпаковский, В. Тафеенко, Ю. Грачева, Е. Милаева

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, РФ

Поиск новых противораковых препаратов металлоорганической природы является перспективным направлением поиска новых кандидатов. Значительная часть этого большого класса соединений представлена оловоорганическими комплексами. Известно, что атом Sn способен связываться с SH-группами белков и промотировать окислительный стресс. Недавние исследования показали, что важную роль в процессе роста опухоли играет циклооксигеназа-2 (ЦОГ-2), промотирующая ангиогенез и пролиферацию, а также ингибирующая апоптоз [1]. Следовательно, нестероидные противовоспалительные препараты, такие как ибупрофен, диклофенак, аспирин, напроксен и т.п., являющиеся ингибиторами ЦОГ-2, могут представлять интерес для разработки гибридных химиотерапевтических средств комбинированного действия.

Получена серия комплексов олова с диклофенаком **LNa**: Me_3SnL (**1**), Ph_3SnL (**2**), Bu_2SnL_2 (**3**), R_2SnL_2 (**4**), R – 3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксифенил. Молекулярная структура соединения **1** определена методом РСА. Обнаружено, что в кристаллическом состоянии в данном комплексе карбоксильная группа диклофенака выступает в качестве мостика между двумя атомами олова. КЧ атома олова равно 5, координационный полиэдр – тригональная бипирамида (Рис. 1). Установлено наличие в структуре комплекса внутримолекулярных водородных связей $\text{N1-H1}\cdots\text{O2}$ ($\text{H1}\cdots\text{O2} = 2.37 \text{ \AA}$, $\text{N1-H1}\cdots\text{O2} = 2.95 \text{ \AA}$, угол $\text{N1-H1-O2} = 126.08^\circ$).

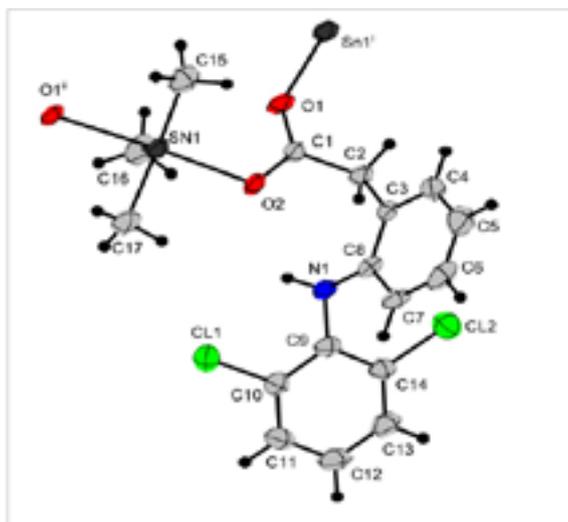


Рис. 1. Молекулярная структура комплекса **1**

Исследована цитотоксичность полученных комплексов **1-4** и диклофенака **LNa** в отношении клеточных линий HCT-116 (рак толстой кишки), MCF-7 (рак молочной железы), и A-549 (рак легкого). Доказано, что **LNa** не проявляет активности, тогда как соединения **1-4** демонстрируют высокую цитотоксичность, при этом значения IC_{50} для комплекса **2** лежат в наномолярном диапазоне, и составляют $0.17 \pm 0.01 \text{ \mu M}$ (HCT-116), $0.23 \pm 0.02 \text{ \mu M}$ (MCF-7) и $0.21 \pm 0.02 \text{ \mu M}$ (A-549) что открывает возможности дальнейшего исследования соединений **1-4** в качестве потенциальных противоопухолевых агентов.

[1] M.E. Turini, R.N. DuBois, *Annual Review of Medicine*, **2002**, 53, 35-57.

Благодарности - Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№ 20-03-00471), РНФ (19-13-0084).

e-mail: taisiya.antonenko@mail.ru

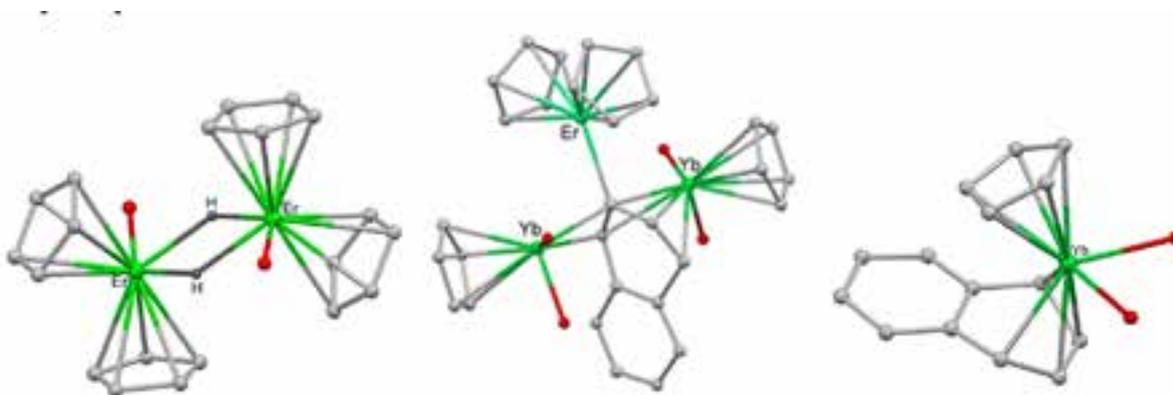
НЕОЖИДААННЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В РЕАКЦИИ Cp_3Er С НАФТАЛИНИТТЕРБИЕМ $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{Yb}(\text{THF})_2$.

Т. Балашова, С. Полякова, Р. Румянцев, М. Бочкарев

ФГБУН Институт металлоорганической химии им. Г. А. Разуваева РАН, Нижний Новгород, РФ

Ареновые комплексы редкоземельных металлов – это один из самых интересных и сложных классов металлоорганических соединений. Нафталиновые комплексы лантаноидов представляют интерес для исследователей благодаря их высокой реакционной способности [1]. Известно, что гетеробиметаллические Yb-Er комплексы способны проявлять ап-конверсионные свойства [2]. С целью создания подобного рода материалов, была предпринята попытка получения Yb-Er комплексов с мостиковым дианионом нафталина ($\text{C}_{10}\text{H}_8^{2-}$).

Реакция Cp_3Er с $\text{Yb}(\text{C}_{10}\text{H}_8)$ в тетрагидрофуране при -10°C приводит к образованию ряда продуктов $\text{YbCp}(\text{C}_{10}\text{H}_8)(\text{THF})_2$, $\text{YbCp}_2(\text{THF})_2$, $[\text{ErCp}_2\text{H}(\text{THF})]_2$, $[\text{YbCp}(\text{DME})]_2(\mu\text{-}\eta^4\text{:}\eta^2\text{:}\eta^1\text{-C}_{10}\text{H}_8)\text{ErCp}_2$ с выходами 5-30%. Все продукты были структурно охарактеризованы.



В комплексе $[\text{YbCp}(\text{DME})]_2(\mu\text{-}\eta^4\text{:}\eta^2\text{:}\eta^1\text{-C}_{10}\text{H}_8)\text{ErCp}_2$ обнаружено три различных вида взаимодействия между атомами лантаноидов и нафталиновым лигандом: по η^1 , η^2 и η^4 -типу. Все атомы металла связаны с одним нафталиновым кольцом, в то время как другое кольцо не участвует в координации. Это первый пример гетеробиметаллического нафталинового комплекса с подобной координацией нафталинового лиганда. Все полученные комплексы оказались люминесцентно неактивными. Ап-конверсионные свойства у гетеробиметаллического Yb-Er комплекса не обнаружены.

[1] M. Bochkarev, A. Trifonov, E. Fedorova, N. Emelyanova, T. Basalgina, G. Kalinina and G. Razuvaev, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 372, 217–224.

[2] T. Balashova, A. Pushkarev, A. Yablonskiy, B. Andreev and M. Bochkarev, *J. Lumin.* **2017**, 192, 208-211.

Благодарности - Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 20-73-10115).

e-mail: petrovsk@iomc.ras.ru



ФУРАНКАРБОКСИЛАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ЦИНКА(II) С N-ДОНОРНЫМИ ЛИГАНДАМИ: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И БИОАКТИВНОСТЬ *IN VITRO* В ОТНОШЕНИИ *MYCOLICIBACTERIUM SMEGMATIS*

Д.Е. Баравиков,¹ И.А. Луценко,² М.А. Кискин,² О.Б. Беккер,³ И.Л. Еременко²

¹Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, г. Москва

²Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, г. Москва

³Институт общей генетики им. Н.И. Вавилова РАН, г. Москва

В последнее время активно ведутся работы по исследованию биологической активности координационных соединений металлов в отношении различных патогенов – грибковых и бактериальных инфекций, малярии, туберкулеза. Проблема туберкулеза остается второй после ВИЧ среди инфекционных заболеваний и все пути создания эффективных средств борьбы с *Mycobacterium tuberculosis* (МБТ) блокируются благодаря его фенотипической гетерогенности, повышенной адаптивной способности, а также наличием системы генов природной лекарственной устойчивости, что обеспечивает патогену аномально высокую выживаемость в неблагоприятных условиях. Одним из путей решения данной проблемы является использование координационных молекул с новым механизмом действия. Комплексообразователем выступил цинк, поскольку является незаменимым микроэлементом и выполняет множество жизненно важных функций в организме. В качестве перспективной органической молекулы была выбрана 2-фуранкарбоновая кислота (Hfur), которая является основой ряда антибактериальных препаратов (фуразолидона, фурадонина, хинифурила и др.); для усиления биологической активности использовались дополнительные N-донорные лиганды (пиридин (py), 2,2-бипиридин (bpy), 2,9-диметил-1,10-фенантролин (nec), 2,9-диметил-4,7-дифенил-1,10-фенантролин (bathcup), 4-фенилпиридин (phpy)). **Цель данного исследования** заключалась в разработке способов получения комплексов цинка(II) и определении биологической активности *in vitro* в отношении непатогенного штамма *Mycolicibacterium smegmatis*.

Были получены моно- [Zn(fur)₂(2,2-bpy)](1), [Zn(fur)₂(bathcup)](2), [Zn(fur)₂(nec)](3) и биядерные комплексы [Zn₂(fur)₄](4), [Zn₂(fur)₄(phpy)₂](5), [Zn₂(fur)₄(py)₂](6). Все комплексы получены в виде монокристаллов, а их строение расшифровано методом РСА.

Антибактериальную активность соединений **1-6** определяли *in vitro* против непатогенного штамма *Mycolicibacterium smegmatis*. Тест-система *M. smegmatis* демонстрирует более высокую степень лекарственной устойчивости, чем у *M. tuberculosis*; следовательно, критерием отбора являлась концентрация вещества <100 мкг/диск. Результаты полученных исследований коррелировали с препаратами первой линии для лечения туберкулеза изониазидом (100 мкг / диск) и рифампицином (10 мкг/диск). Комплексы **1-3** и **5** показали аналогичную биоактивность (около 45 мкг / диск) [1, 2]; наименьшую **4** и **6** (около 500 мкг/диск). Таким образом, проведенные испытания показали, что дополнительные N-донорные лиганды, введенные в комплекс, способны как увеличивать (бипиридин), так и снижать (пиридин) биологическую активность.

[1] И.А. Луценко, Д.Е. Баравиков, М.А. Кискин и др. // *Коорд. химия*, **2020**, *6*, 366-375.

[2] И.А. Луценко, Д.С. Ямбулатов, М.А. Кискин и др. // *Коорд. химия*, **2020**, *12*, 715-722.

Благодарности - Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (Грант 20-13-00061).

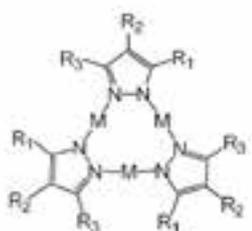
e-mail: dbbaravikov@gmail.co

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ТРЕХЧЛЕННОГО ПИРАЗОЛАТА СЕРЕБРА(I) С АЦЕТИЛЕНАМИ

К.Ф.Баранова^{a,б}, А.А.Титов^a, О.А. Филиппов^a, Е.С. Шубина^a

^aФГУБН Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, Россия, 119991, ГСП-1, Москва, ул. Вавилова, 28

^бМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Россия, 119234, Москва, ул. Ленинские горы 1



Пиразолатные комплексы металлов 11 группы привлекают интерес исследователей способностью образовывать супрамолекулярные системы с широким кругом оснований, фотофизическими свойствами. Изучение комплексообразования пиразолатов с лигандами различного строения открывает возможности управления люминесцентными свойствами полученных систем.

Ранее в нашей лаборатории было показано, что трехчленный пиразолатный комплекс меди (I) способен вступать во взаимодействие с терминальными алкинами за счет координации атомов металла к тройной связи по π -типу.[1] Более того, подобный комплекс проявляет каталитические свойства в реакциях азид-алкинового циклоприсоединения.

В настоящей работе представлены результаты изучения взаимодействия пиразолатного комплекса серебра(I) ($[AgPz]_3$) с терминальными и геминальными алкинами. Основным центром координации является тройная связь. В случае взаимодействия с дизамещенными ацетиленами образуются колонны с чередующимися молекулами макроцикла и ацетилена, которые располагаются крест-накрест. Фотолюминесценция полученных комплексов будет представлена.

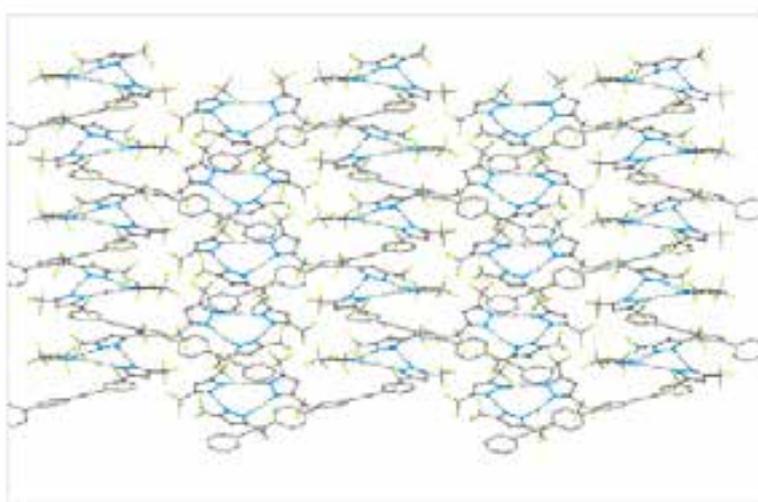
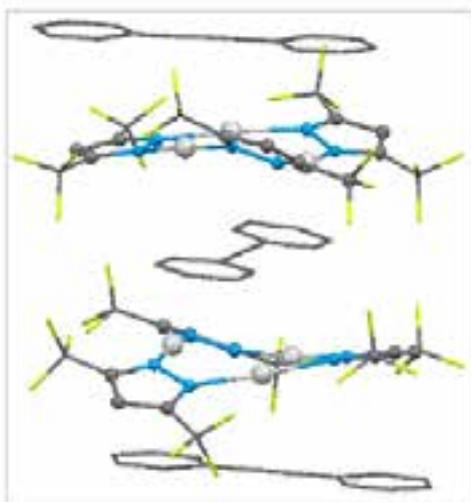


Рисунок 1. Колонна из чередующихся молекул $[AgPz]_3$ /толан (слева) и 2D координационный полимер $[AgPz]_3$ /4,4'-бис(фенилэтинил)бифенил (справа)

[1] Titov A. A.; Filippov O. A.; Epstein L. M.; Belkova N. V.; Shubina E. S., Inorg. Chim. Acta, **2018**, 470, 22.

[2] Titov, A. A.; Larionov V. A.; Smol'yakov A. F.; Godovikova M.I.; Titova E. M.; Maleev V. I.; Shubina E. S. Chem. Commun. **2019**, 55, 290.

Благодарности – работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда (грант № 19-73-20262)

e-mail: krisbar99@gmail.com



ЦИКЛОМЕТАЛЛИРОВАННЫЕ КОМПЛЕКСЫ ИРИДИЯ(III) С ЛИГАНДАМИ НА ОСНОВЕ ПЕРИМИДИНА

С. Беззубов^а, П. Калле^а, М. Киселева^{а,б}, С. Татарин^{а,б}

^аИнститут общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, Москва, РФ

^бМосковский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Москва, РФ

Уникальные физико-химические свойства циклометаллированных комплексов иридия(III) – в частности, их высокая термодинамическая и кинетическая устойчивость и интенсивная фосфоресценция – позволяют рассматривать данные соединения как потенциальные фотосенсибилизаторы при создании эффективных фотовольтаических устройств. Для использования иридиевых красителей в сенсублизированных красителем солнечных ячейках (DSSC) необходимо расширение спектра поглощения комплексов и увеличение коэффициентов экстинкции. Мы предполагаем, что использование перимидинов (одних из наиболее π-донорных гетероциклов) в качестве лигандов в циклометаллированных комплексах иридия(III) значительно расширит спектр поглощения и увеличит коэффициенты экстинкции красителей.

В данном исследовании мы синтезировали ряд циклометаллированных комплексов иридия(III) с 2-арилперимидинами, выступающие либо в качестве циклометаллированных, либо в качестве вспомогательных лигандов (схема 1).

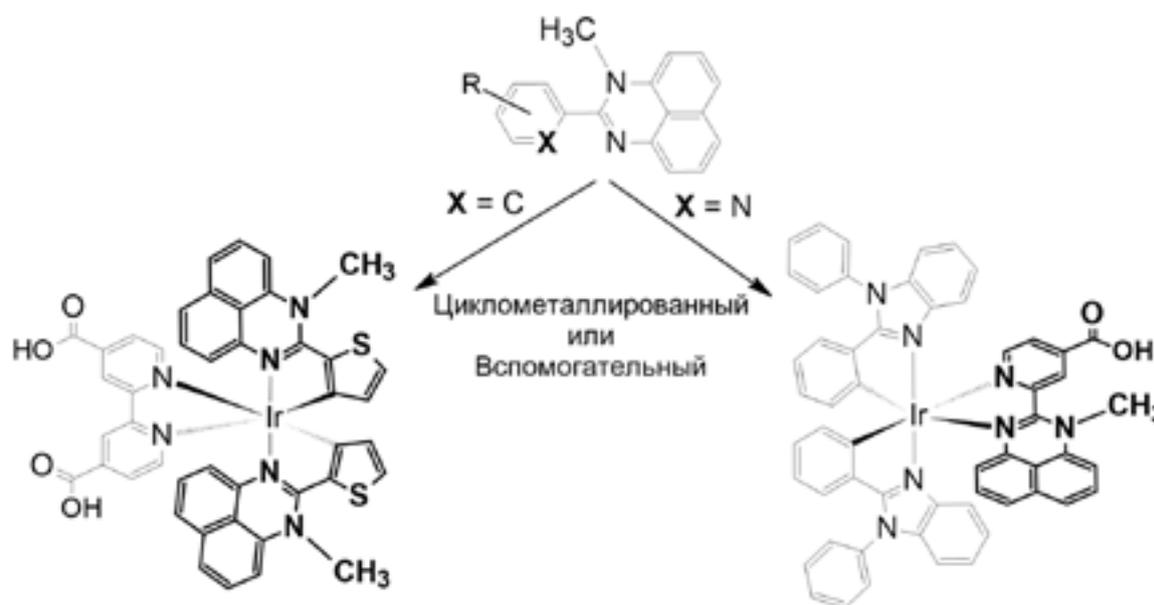


Схема 1. Рассматриваемые циклометаллированные комплексы иридия(III)

Комплексы демонстрируют высокую молярную поглощающую способность в видимой области спектра и были успешно испытаны в солнечных элементах.

Благодарности – Работа выполнена при поддержке гранта Президента (проект МК-1200.2020.3).

e-mail: bezzubov@igic.ras.ru

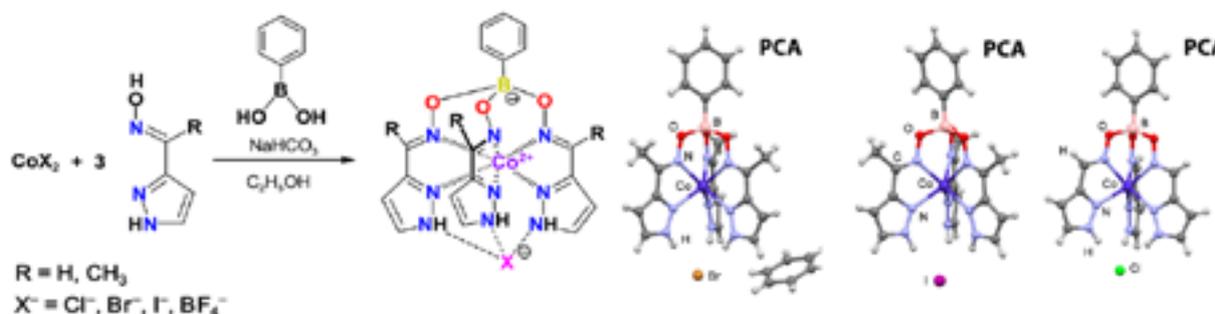
ВЛИЯНИЕ СОЛЬВАТОМОРФИЗМА, ПРИРОДЫ ЛИГАНДНОГО СИНТОНА И ПРОТОВОИОНА НА КРИСТАЛЛИЧЕСКУЮ И МОЛЕКУЛЯРНУЮ СТРУКТУРУ И МАГНИТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПСЕВДОМАКРОБИЦИКЛИЧЕСКИХ ТРИС-ПИРАЗОЛОКСИМАТОВ КОБАЛЬТА(II)

А. Белов^{a,b}, С. Белова^{a,b}, Н. Ефимов^b, Ю. Нелюбина^{a,b}, Я. Волошин^{a,b}

^a *Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, РФ*

^b *Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, РФ*

Впервые борсодержащие псевдоклатрохелатные трис-пиразолоксиматы металлов(II) ($M^{2+} = Fe^{2+}, Co^{2+}, Zn^{2+}, Mn^{2+}$) были получены [1] путём эффективной одностадийной темплатной реакции на матрице – ионе соответствующего 3d-металла в присутствии хлорид-аниона как Н-акцептора. Этот ион завершает образование их псевдоинкапсулирующего лиганда за счет образования сильных водородных связей с NH-группами его трех пиразолоксиматных хелатирующих фрагментов [1,2]. Тригонально-призматические комплексы кобальта(II) такого типа проявили свойства мономолекулярных магнитов [3], на которые большое влияние оказывает даже такой незначительный фактор, как полиморфизм их кристаллов [4]. Было изучено влияние вышеупомянутых факторов на кристаллическую и молекулярную структуру и магнитные характеристики ряда новых псевдоклатрохелатных гомологов, синтез которых был проведен в мягких условиях прямой темплатной конденсацией соответствующего пиразолоксиматного лигандного синтона с фенилборной кислотой на ионе кобальта(II) как матрице (Схема).



Схема

Из-за значительного парамагнитного влияния инкапсулированного иона кобальта(II), сигналы протонов в 1H ЯМР-спектрах растворов этих комплексов продемонстрировали большие химические сдвиги (до нескольких сотен м.д.), характерные для высокоспиновых соединений кобальта(II). Кристаллические и молекулярные структуры этих псевдоклатрохелатов были установлены методом PCA.

[1] O. Varzatskii, L. Penkova, S. Kats (Menkach), A. Dolganov, A. Vologzhanina, A. Pavlov, V. Novikov, A. Bogomyakov, V. Nemykin, Y. Voloshin, *Inorg. Chem.*, **2014**, 53, 3062

[2] Yu. Nelyubina, A. Belov, S. Belova, Y. Zubavichus, S. Malinkin, Y. Voloshin, *Chem. Sel.*, **2020**, 5, 12307

[3] V. Novikov, A. Pavlov, Y. Nelyubina, M.-E. Boulon, O. Varzatskii, Y. Voloshin, R.E.P. Winpenny, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 9792

[4] A. Pavlov, Y. Nelyubina, S. Kats, L. Penkova, N. Efimov, A. Dmitrienko, A. Vologzhanina, A. Belov, Y. Voloshin, V. Novikov, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2016**, 7, 4111

Благодарности - Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант 21-73-20145).

e-mail: as_belov@mail.ru, savkinasveta91@mail.ru, unelya@ineos.ac.ru, voloshin@ineos.ac.ru.

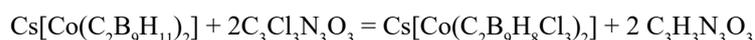


СПЕКТРОСКОПИЯ ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА НА ЯДРАХ ^{11}B В РЕАКЦИИ ХЛОРИРОВАНИЯ ЦЕЗИЕВОЙ СОЛИ БИС(ДИКАРБОЛЛИД) КОБАЛЬТА ТРИХЛОРИЗОЦИАНУРОВОЙ КИСЛОТОЙ (ТХИЦК)

Белов П.П., Пасько В.И., Пасько И.А., Стороженко П.А., Кузнецова М.Г.

ГНЦ РФ АО «ГНИИХТЭОС», Москва, Россия

Хлорпроизводные бис(дикарболлид) кобальта (БДК) доказали свою эффективность в экстракции радионуклидов ^{137}Cs и ^{90}Sr [1,2]. Их получение является одной из задач современной промышленности. Спектроскопическое изучение процесса хлорирования, который мы ранее разработали [3], стало важным шагом в нашем исследовании по нескольким причинам. Во-первых, это должно было помочь определить наилучшие условия проведения процесса (температурный режим, введение реагентов в реакционную массу). Во-вторых, оно дало бы ответ на вопрос какие продукты получаются в результате реакции и с какой скоростью образуется тот или иной продукт. Распределение электронной плотности в молекуле БДК предполагало замену атомов водорода в первую очередь у 8 (8'), 9 (9'), 12 (12'), затем 10 (10'), 4 (4'), 7 (7'), 5 (5'), 11 (11') атомов бора [4]. Предполагаемое уравнение реакции выглядит следующим образом:



Реакция проводилась с использованием стандартного лабораторного оборудования. В раствор цезиевой соли БДК (10 ммоль) в уксусной кислоте прикапывается раствор ТХИЦК (30 ммоль) в уксусной кислоте из капельной воронки. Через определённые временные отрезки отбирались пробы реакционной массы и исследовались методом ЯМР на ядрах ^{11}B на Фурье-спектрометре AM-360 фирмы Bruker с рабочей частотой на протонах 360.13 МГц. В результате чего было выявлено, что введение двух атомов хлора в БДК (у атомов В8 и В8') не требует дополнительного нагрева вследствие экзотермичности реакции, однако, дальнейший ввод атомов хлора в молекулу БДК возможен только при нагревании. На следующей стадии на спектре появились пики, указывающие на введение третьего и четвёртого атома хлора (В9, В9'), затем пятого и шестого (В12, В12'). При дополнительном введении ТХИЦК на спектре появился пик борной кислоты, что свидетельствовало о постепенном разрушении комплекса. Все полученные спектры согласуются с литературными данными [5]. В итоговом растворе получается смесь из пяти- (20-25%) и шестихлорпроизводного БДК (75-80%).

[1] Herbst R. S., Law J. D., Todd T. A., *Separation Science and Technology*, **2002**, 37, 1807–1831.

[2] Law J. D., Herbst R. S., Todd T. A., *Solvent Extraction and Ion Exchange*, **2001**, 19, 23–36.

[3] Pasko V.I., Andreeva I.A., *ASTICS*, **2020**, 155.

[4] Bühl M., Hnyk D., Macháček J., *Chem. Eur. J.*, **2005**, 11, 4109–4120.

[5] Matel L., Macasek F., Rajec P., *Polyhedron*, **1982**, 1(6), 511-519.

e-mail: vladimir-i-pasko@mail.ru

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И МАГНИТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТРИС-ТИАЗОЛОКСИМАТНЫХ ПСЕВДОКЛАТРОХЕЛАТОВ 3D-ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

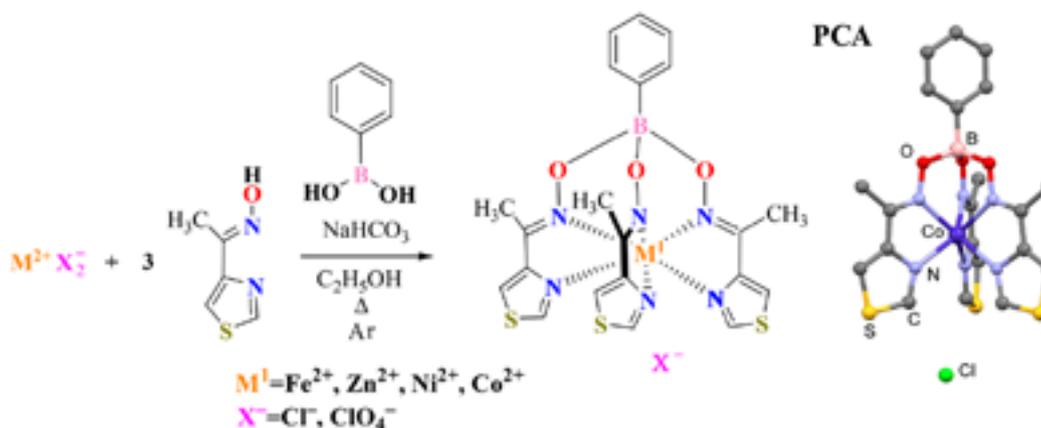
С.А. Белова^{а,б}, Е.Ю. Ландер^в, А.С. Белов^{а,б}, Я.З. Волошин^{а,б}

^аИнститут элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия

^бИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

^вНациональный исследовательский университет «Высшая школа экономики», Москва, Россия

Псевдоклатрохелатные комплексы с инкапсулированным ионом 3d-металла проявили необычные магнитные свойства и являются перспективными мономолекулярными магнитами (МММ) и парамагнитными зондами [1]. Трис-пиридин-, -пирозол- и -имидазолксиматы железа, никеля и кобальта(II) этого типа, образованные «сшивкой» борсодержащими кислотами Льюиса, ранее получили [2–4] и установили, что соединения кобальта(II) проявляют свойства МММ. Новые борсодержащие трис-тиазолоксиматные комплексы железа, никеля, цинка и кобальта(II) были получены прямой темплатной конденсацией на ионе соответствующего 3d-металла как матрице (Схема). Сигналы протонов полученного комплекса кобальта(II) в ¹H ЯМР-спектре имеют большие парамагнитные сдвиги (до нескольких сотен м.д.), что свидетельствует о высокоспиновом состоянии его инкапсулированного иона кобальта(II).



Схема

Состав и строение полученных новых комплексов были установлены на основании данных элементного анализа, ЭСП, мультиядерной ЯМР-спектроскопии, MALDI-TOF масс-спектрометрии, а также методом PCA.

[1] Я.З. Волошин, И.Г. Белая, Р. Кремер. *Клеточные комплексы металлов: клатрохелаты возвращаются*. Из-во «Граница». **2018**, 540 с.

[2] V.V. Novikov, A.A. Pavlov, Y.V. Nelyubina, M.-E. Boulon, O.A. Varzatskii, Y.Z. Voloshin, R.E.P. Winpenny, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 9792–9795.

[3] A.A. Pavlov, S.A. Savkina, A.S. Belov, Y.V. Nelyubina, N.N. Efimov, Y.Z. Voloshin, V.V. Novikov, *Inorg. Chem.* **2017**, 56, 6943–6951

[4] A.A. Pavlov, D.Y. Aleshin, S.A. Savkina, A. S. Belov, N.N. Efimov, J. Nehr Korn, M. Ozerov, Y.Z. Voloshin, Y.V. Nelyubina, V.V. Novikov, *ChemPhysChem* **2019**, 20, 1001–1005

Благодарности - Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект №21-73-20145).

e-mail: savkinasveta91@mail.ru, lizalander@yandex.ru, as_belov@mail.ru, voloshin@ineos.ac.ru.



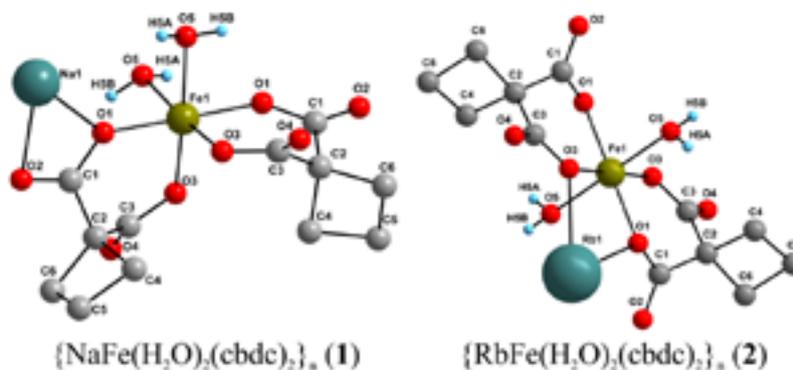
СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЖЕЛЕЗА(III) С АНИОНАМИ ЦИКЛОБУТАН-1,1-ДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Д.О. Блинов, Ю.К. Воронина, Е.Н. Зорина-Тихонова, М.А. Кискин, И.Л. Еременко

Институт общей и неорганической химии Российской академии наук, Москва, Россия

Одной из основных задач современной координационной химии является создание гомо- и гететометаллических полиядерных координационных соединений переходных металлов. Данный тип соединений вызывает интерес у исследователей благодаря их свойствам, например, таких как магнитные или каталитические. Применение замещенных малоновых кислот в синтезе полиядерных соединений позволяет получать соединения с уникальными структурными особенностями и свойствами [1].

В настоящей работе представлены результаты по синтезу и исследованию кристаллической структуры четырех координационных соединений железа(III) $[\text{NaFe}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{cbdc})_2]_n$ (1), $[\text{RbFe}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{cbdc})_2]_n$ (2), $[\text{CsFe}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{cbdc})_2]_n$ (3) и $\{[\text{Ba}_3\text{Fe}_2(\text{cbdc})_6] \cdot 17\text{H}_2\text{O}\}_n$ (4) (cbdc^{2-} - анионы циклобутан-1,1-дикарбоновой кислоты). При взаимодействии нитрата или хлорида железа(III) с натриевой солью циклобутан-1,1-дикарбоновой кислоты образуется 2D-полимер, в котором анионы кислоты образуют с атомами железа(III) бисхелатные фрагменты, связанные между собой атомами натрия. Координационное окружение атомов железа дополнено двумя атомами кислорода молекул воды, находящимися в цис-положении. При замене натриевой соли на рубидиевую или цезиевую образуются изоструктурные 3D-полимеры (2) и (3), в которых анионы циклобутан-1,1-дикарбоновой кислоты также образуют бисхелатные фрагменты с атомами железа, но координированные молекулы воды находятся в транс-положении.



Взаимодействие нитрата железа(III) с бариевой солью циклобутан-1,1-дикарбоновой кислоты приводит к образованию 3D-полимера (4), в котором анионы кислоты образуют с атомами железа трисхелатные фрагменты, связанные между собой атомами бария.

[1] E.N. Zorina, N.V. Zauzolkova, A.A. Sidorov, G.G. Aleksandrov, A.S. Lermontov, M.A. Kiskin, A.S. Bogomyakov, V.S. Mironov, V.M. Novotortsev, I.L. Eremenko, *Inorg. Chim. Acta*, **2013**, 396, 108-118.

Благодарности - Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (19-73-10181).

e-mail: daniil.blinou@gmail.com



СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЦИНКА С НЕКОТОРЫМИ ОРГАНИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ

В.Е. Бовыка, В.И. Зеленев, Е.О. Андрийченко, А.А. Петренко

Кубанский государственный университет, Краснодар, РФ

Координационные соединения цинка представляют значительный интерес, так как цинк является «металлом жизни» по классификации Уильямса. Для получения лекарственных препаратов необходимо использовать образцы высокой степени чистоты, не содержащие токсичных ионов тяжелых металлов, а высокочистый цинк в силу ряда кинетических факторов крайне медленно взаимодействует с кислотами. Одним из наиболее перспективных методов получения высокочистых препаратов является электрохимический синтез. Применение данного метода позволяет синтезировать целевые вещества со значительной экономией времени, а возможность регулирования параметров процесса в широких пределах обеспечивает получение продуктов с заранее заданными свойствами.

По этой причине нами предложено использовать метод электрохимического синтеза для получения соединений цинка с карбоновыми кислотами. Методика эксперимента описана нами ранее [1]. Растворение цинка сопровождается окрашиванием раствора и появлением новых полос в УФ-области спектра, что, в соответствии с литературными данными, свидетельствует о комплексообразовании с лигандами, содержащимися в растворе электролита (например, с салициловой или никотиновой кислотами).

Серией экспериментов было выявлено оптимальное значение плотности электрического тока, при котором, с одной стороны, удается получить максимальный выход целевого комплексного соединения, а с другой стороны – избежать эрозии электрода, что приводит к загрязнению полученного соединения порошком металла.

Варьирование состава растворителя и концентрации электропроводящих добавок позволило выявить влияние характера среды на результаты синтеза. Так, например, было показано, что наиболее эффективно использование хлорида калия, оказывающего активирующее действие на процесс синтеза. Использование методики с применением импульсного тока позволило избежать поляризационных явлений, которые возникают за счет высокой адгезии синтезированного соединения к материалу электрода.

По окончании процесса электрохимического синтеза были выделены порошкообразные продукты реакции, которые анализировали на содержание металла, лигандов и кристаллизационной воды. Спектроскопическое исследование веществ позволило установить вероятную структуру координационного узла. В зависимости от условий синтеза были получены комплексные соединения различного состава: например, ЯМР-спектроскопическим исследованием было выявлено, что в состав некоторых образцов входят сольватные молекулы диметилсульфоксида.

[1] В.И. Зеленев, И.В. Шабанова, М.Н. Цокур, *Изв. вузов. Химия и хим. технология*, **2009**, 4, 114-116.

e-mail: bovyka@bk.ru, LIVZ74@yandex.ru, leka91@mail.ru, annapetrenko2002@gmail.com



NIDO-CARBORANYL AMIDINES IN THE COMPLEXATION REACTIONS WITH IRON(II)

E.V. Bogdanova^a, N.A. Gorodetskaya^b, M.Yu. Stogniy^{a,b}, I.B. Sivaev^a

^a *A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

^b *M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technology, MIREA - Russian Technological University, Moscow, Russia*

Carboranes and their derivatives, due to the unusual three-dimensional structure, thermal stability and pseudoaromaticity, are promising compounds for using in medicine, material design, photochemistry, catalysis *etc.* [1].

Previously, it was shown that amidines based on *nido*-carborane are convenient ligands for the synthesis of nickel(II) and palladium(II) half-sandwich complexes with different coordination of the side substituent with the complexing metal [2,3].

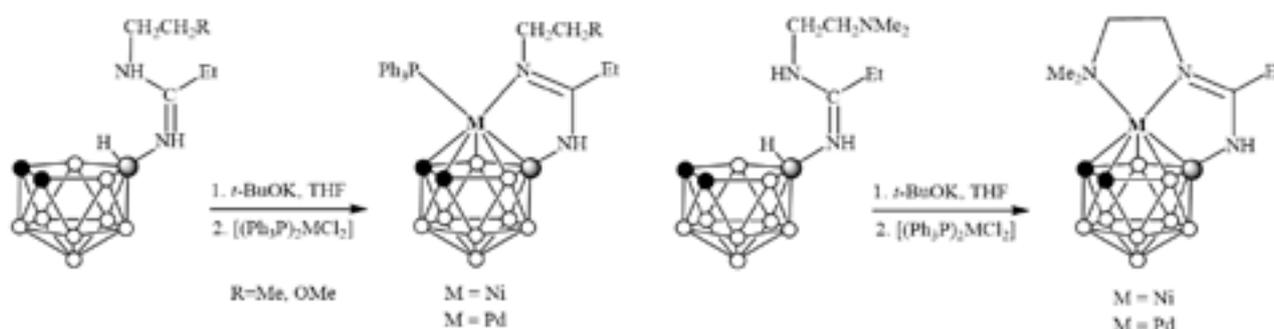


Figure 1. The synthesis of nickel(II) and palladium(II) half-sandwich complexes

In this work, we studied the complexation of *nido*-carboranyl amidines with salts and phosphine complexes of iron(II). It was shown that the reactions of amidines 10-RNHC(Et)=HN-7,8-C₂B₉H₁₁ (R = Pr, Ph, CH₂CH₂OH, CH₂CH₂CH₂OH, CH₂CH₂NMe₂) with FeCl₂ or [Fe(dppe)Cl₂] lead exclusively to the formation of symmetric stable in air iron(II) bis(dicarbollide) complexes.

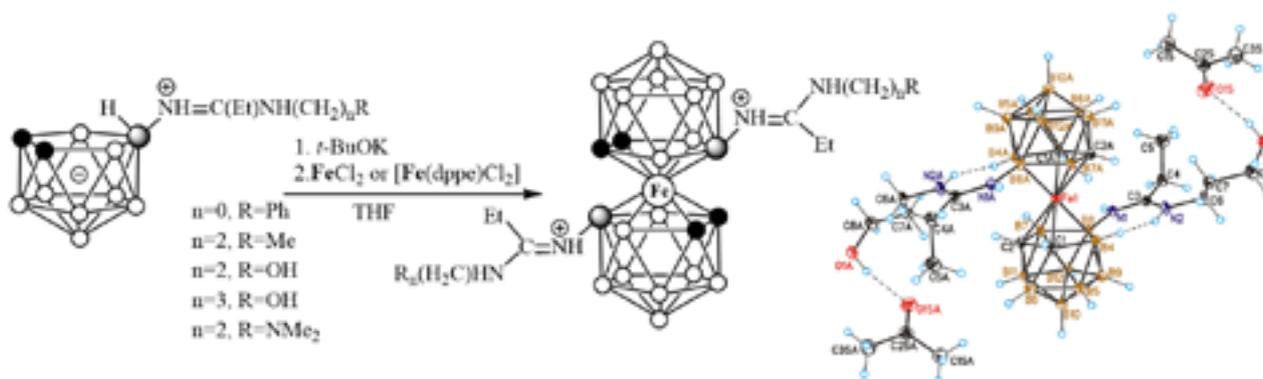


Figure 2. The synthesis of symmetric iron(II) bis(dicarbollide) complexes

[1] R. N. Grimes *Carboranes*. London: Academic Press, London, **2016**, 711-903.

[2] M. Yu. Stogniy, S. A. Erokhina, K. Yu. Suponitsky, V. Y. Markov, I. B. Sivaev, *Dalton Trans.*, **2021**, 50, 4967.

[3] M. Yu. Stogniy, S. A. Erokhina, K. Yu. Suponitsky, I. B. Sivaev, V. I. Bregadze, *Crystals*, **2021**, 11, 306.

This work was supported by Russian Science Foundation (project № 21-73-10199)

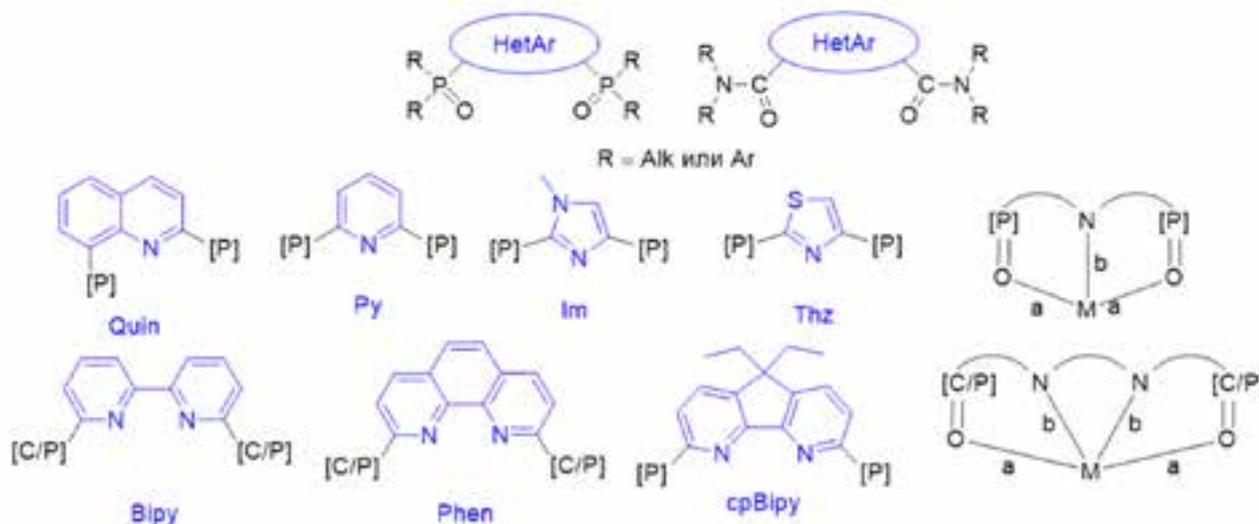
e-mail: bogdanovakatte@mail.ru

РАЗДЕЛЕНИЕ ИОНОВ F-ЭЛЕМЕНТОВ: СУПРАМЕЛЕКУЛЯРНЫЕ АСПЕКТЫ СЕЛЕКТИВНОГО КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ

Н. Борисова^a, А. Иванов^a, П. Матвеев^a

^aХимический факультет Московского Государственного Университета, Москва, РФ

Разработка технологий выделения и разделения минорных актинидов является наиболее сложной задачей на пути переработки ядерного топлива. Сложность задачи обусловлена необходимостью разделения трехвалентных ионов актинидов и лантанидов. Задачей работы является создание новых высокоселективных N,O-донорных экстрагентов (Рисунок) и выявление закономерностей, связывающих структуру реагентов с их экстракционными свойствами по отношению к f-элементам. Экстракционное поведение реагентов показало, что для диамидов дикарбоновых кислот в зависимости от природы заместителя в амидном и гетероциклическом фрагментах экстракционная эффективность и селективность может различаться на порядок. Для фосфиноксидных реагентов эффективность извлечения изменяется на шесть порядков при изменении типа замещения в Р=О-фрагменте, а селективность варьируется на полтора порядка. Изучение структур комплексов полученных экстрагентов показало, что причиной возникновения селективности и изменения ее при замещении на периферии лиганда являются супрамолекулярные эффекты, что приводит к возникновению тонкой селективности по размеру катиона. В случае диамидных реагентов – выход атома кислорода карбонильной группы из плоскости гетероциклического фрагмента и другой карбонильной группы. Наблюдается хорошая корреляция между выходом атома кислорода из плоскости лиганда в комплексе и коэффициента разделения пары Am/Eu (или пары Ln/Eu при извлечении серии лантаноидов) для соответствующего реагента. В комплексах тридентатных фосфиноксидов происходит изменение типа координации лиганда с металлом в зависимости от его ионного радиуса. В результате впервые обнаружен Р=О-реагент, проявляющий высокую селективность при разделении пары америций/кюрий.



Общий вид целевых соединений и комплексов металлов на их основе.

Благодарности – Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант №21-73-20138).

e-mail: borisova.nataliya@gmail.com



УПРУГИЙ ИЗГИБ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛОВ СЕМИХИНОНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ КОБАЛЬТА И РОДИЯ КАК МЕХАНИЧЕСКИЙ ОТКЛИК НА СВЕТОВОЕ ВОЗДЕЙСТВИЕ

М. Бубнов^a, К.Кожанов, Н.Скородумова, В.Черкасов

^aФедеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук, Нижний Новгород, РФ

Превращение различных видов энергии в механическую работу – один из фундаментальных процессов в природе. Интерес к термо- и фоточувствительным системам, включая «гнущиеся кристаллы» интенсивно растет в последние десятилетия [1]. Обнаружение фотомеханического эффекта на нитевидных кристаллах комплекса $(\text{CO})_2\text{Rh}(3,6\text{-DBSQ})$ (где 3,6-DBSQ – 3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-бензосемихинон) в 1982 г [2] положило начало этим исследованиям. Под фотомеханическим эффектом подразумевается обратимый упругий изгиб кристаллов под воздействием света. Позднее в 1993 г мы сообщили об аналогичном явлении, обнаруженном на кристаллах редокс-изомерного комплекса $(2,2'\text{-bpy})\text{Co}(3,6\text{-DBSQ})_2$ [3]. Редокс-изомерия (или валентная таутомерия) – обратимый внутримолекулярный перенос электрона метал-лиганд. Недавно мы описали редокс-изомерный переход в аналогичном комплексе кобальта $(1,10\text{-phen})\text{Co}(3,6\text{-DBSQ})_2$ [4]. Усовершенствовав процедуры синтеза и выделения кристаллов, мы получили кристаллы упомянутого комплекса, а также набор кристаллов сокристаллизатов общего состава $(1,10\text{-phen})_x(2,2'\text{-bpy})_{1-x}\text{Co}(3,6\text{-DBSQ})_2$ ($x = 0.0 - 1.0$) в виде тонких вытянутых пластин. Показано, что все кристаллы реагируют на свет (упруго изгибаются). Температура максимального отклика соответствует температуре редокс-изомерного перехода в данном конкретном сокристаллизате, что однозначно свидетельствует об их причинно-следственной связи [5]. Рентгеноструктурное исследование комплекса $(\text{CO})_2\text{Rh}(3,6\text{-DBSQ})$ обнаруживает, что в зависимости от условий кристаллизации и растворителя могут образовываться кристаллы двух различных полиморфных модификаций: изометрические призмы и иголки. Плоские молекулы комплекса расположены друг над другом, образуя бесконечные стопки со связью Rh-Rh. Различие между модификациями заключается во взаимном расположении стопок [6]. Фотомеханические свойства проявляют кристаллы полиморфов только в форме иголок. Однако, природа возникновения механического отклика на световое воздействие пока неясна.

[1] (a) P. Naumov et al, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 12440–12490; (b) O. Sato, *Nat. Chem.* **2016**, *8*, 644–656; (c) S. Kobatake et al, in *Advances in Organic Crystal Chemistry*, Springer: **2015**; 533–547.; (d) O. S. Bushuyev et al, **2017**, 37–77.; (e) J. J. Vittal, *Dalton Trans.* **2017**, *46* (22), 7120–7140; (f) M. Morimoto et al, *J. Amer. Chem. Soc.* **2010**, *132* (40), 14172–14178.; (g) R. O. Al-Kaysi et al, *J. Amer. Chem. Soc.* **2006**, *128* (50), 15938–15939.

[2] Г.Абакумов, В.Неводчиков, *Докл. Акад. Наук СССР*, **1982**, *266*, 1407–1410.

[3] G. A. Abakumov et al, *Dokl. Akad. Nauk*, **1993**, *328*, 332–335

[4] M. P. Bubnov et al, *Rus. Chem. Bull., Int. Ed.*, **2011**, *60*, 1–7.

[5] Michael P. Bubnov et al, *Inorg. Chem.* **2020**, *59*, 6679–6683.

[6] Roman V. Romyantsev et al, *ACS Omega* 2020, *5*, 32792–32799.

Благодарности – авторы благодарят РНФ за финансовую поддержку (грант 19-13-00142).

e-mail: bmp@iomc.ras.ru, kostik@iomc.ras.ru



КОМПЛЕКСЫ 3D-МЕТАЛЛОВ 2-N-(ТОЗИЛАМИНОБЕНЗАЛЬ)-2'-ИМИНОМЕТИЛФУРАНА: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ, СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА И БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ

**А.С. Бурлов^а, В.Г. Власенко^б, Ю.В. Кошкинко^а, Б.В. Чальцев^а, А.А. Колодина^а,
Н.И. Макарова^а, В.А. Лазаренко^в, В.Н. Хрусталёв^{г,д}, А.А. Зубенко^е, А.И. Клименко^е**

^аНИИ физической и органической химии ЮФУ, Ростов-на-Дону, Россия.

^бНИИ физики ЮФУ, Ростов-на-Дону, Россия

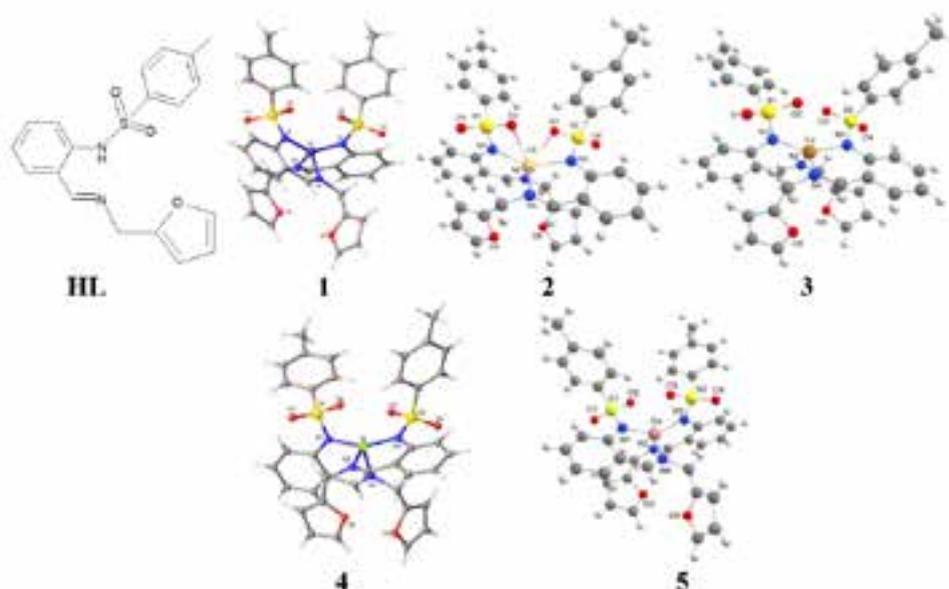
^вНИЦ «Курчатовский институт», Москва, Россия

^гРоссийский университет дружбы народов, Москва, Россия

^дИнститут органической химии им.Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия

^еСеверо-Кавказский зональный научно-исследовательский ветеринарный институт,
Новочеркасск, Россия

Конденсацией 2-(N-тозиламино)бензальдегида с 2-аминометилфураном получен новый азометин **HL** и комплексы Zn(II) (**1**), Cd(II) (**2**), Cu(II) (**3**), Ni(II) (**4**), Co(II) (**5**), Fe(II) (**6**) состава ML_2 .



Строение **HL** установлено методами ИК и ¹H ЯМР-спектроскопии. Методом РСА установлено строение бисхелатных комплексов **1-5**. Два лиганда **HL** координируют к металлу четырьмя атомами азота азометинового и тозиламинного фрагментов, реализуя координационный узел MN_4 . Все комплексы имеют искаженное тетраэдрическое строение с цис-расположением тозиламинных фрагментов лигандов. Комплексы **1** и **2** цинка и кадмия проявляют фотолюминесцентные свойства в растворе CH_2Cl_2 : $\lambda_{\text{фл}} = 432$ нм, $\phi = 0.44$ (**1**) и $\lambda_{\text{фл}} = 441$ нм, $\phi = 0.23$ (**2**), в твердом виде: $\lambda_{\text{фл}} = 435$ нм, $\phi = 0.24$ (**1**) и $\lambda_{\text{фл}} = 445$ нм, $\phi = 0.16$ (**2**). Изучена биологическая активность **HL** и комплексов **1-6**.

Благодарности – Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (Государственное задание в области научной деятельности Южного федерального университета, проект № 0852-2020-0031).

e-mail: anatoly.burlov@yandex.ru



СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ИОДИДНЫХ И ПОЛИИОДИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ VI И Pb С ГОМОПИПЕРАЗИНОМ

А.В. Быков^a, Т.А. Шестимерова^a, А.В. Шевельков^a

*^aМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва, РФ*

В настоящее время благодаря бурному развитию перовскитной фотовольтаники колоссально возрос интерес к гибридным галогенидным комплексам металлов 14 и 15 групп. Помимо фотогальванических свойств, такие соединения могут обладать люминесцентными и нелинейно-оптическими свойствами, проявлять фото- или термохромизм. Огромное разнообразие анионных подструктур галогенметаллатов достигается в первую очередь за счет различного соединения октаэдров MX_6 (M – различные металлы, чаще 14-15 группы, X = Cl, Br, I).

Рассматривая возможность использования катиона как темплата, мы выбрали сильное азотистое основание гомопиперазин (1,4-диазациклогептан, Hpipe). Для него был получен ряд иодидов и полииодидов: $(HpipeH_2)_3I_6 \cdot H_2O$, $(HpipeH_2)_3(H_3O)I_7$ и $(HpipeH_2)I(I_3)$ [1], $(HpipeH_2)(I_3)I(I_2)$ – возможных прекурсоров для синтеза иодометаллатов. На их основе изучены возможные типы связей гомопиперазина с анионами и водой. [1]

Для соединения висмута был получен ряд соединений: $(HpipeH_2)_4BiI_6(I_3)(I)_4 \cdot 2H_2O$, $(HpipeH_2)_4[Bi_2I_{10}][BiI_6]_2(I_3)_2 \cdot 4H_2O$ и термически устойчивый до 230 °C $(HpipeH_2)_2[Bi_2I_{10}] \cdot 2H_2O$, которые были закристаллизованы из водных растворов иодоводородной кислоты с добавлением I_2 и без него, соответственно. Структура $(HpipeH_2)_2[Bi_2I_{10}] \cdot 2H_2O$ содержит характерные дискретные анионы $Bi_2I_{10}^{4-}$, связанные тремя связями N-H \cdots I и одной O-H \cdots I с катионом-темплатом. [1] $(HpipeH_2)_4BiI_6(I_3)(I)_4 \cdot 2H_2O$ представляет собой слои $[(HpipeH_2)_4(I)_4 \cdot 2H_2O]^{4+}$, образованные водородными связями, между которыми располагаются изолированные анионы BiI_6^{3-} и I_3^- . В соединении $(HpipeH_2)_4[Bi_2I_{10}][BiI_6]_2(I_3)_2 \cdot 4H_2O$ наблюдается сочетание структурных фрагментов $Bi_2I_{10}^{4-}$ и $BiI_6^{3-} - I_3^-$ с более сложной системой водородных связей.

Для соседнего по периоду свинца получены соединения $(HpipeH_2)_4[Pb_5I_{18}] \cdot 2H_2O$ и $(HpipeH_2)_2PbI_5(I) \cdot H_2O$. Структура $(HpipeH_2)_4[Pb_5I_{18}] \cdot 2H_2O$ содержит ранее неизвестные дискретные кластеры $Pb_5I_{18}^{8-}$. Группа симметрии $P-42_1$ этого соединения позволила предположить и обнаружить уникальные нелинейно-оптические свойства. Анионная подструктура $(HpipeH_2)_2PbI_5(I) \cdot H_2O$ представляет собой зигзагообразные цепи PbI_5^{3-} , образованные имеющими общие вершины октаэдрами PbI_6 , которые сшиваются в слои катионами посредством контактов N-H \cdots I. В обоих соединениях свинца обнаружены схожие люминесцентные свойства. Во всех полученных иодометаллатах наблюдается наличие подобных иодидам гомопиперазина слабых взаимодействий катиона с анионами I^- , I_3^- и водой.

[1] T.A. Shestimerova, A.V. Mironov, M.A. Bykov, A.V. Grigorieva, Z. Wei, E.V. Dikarev, A.V. Shevelkov, *Molecules*, **2020**, *25*, №12, 2765.

Благодарности – Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 20-03-00280

e-mail: bykov.andrey.sw@gmail.com, shev@inorg.chem.msu.ru

СИНТЕЗ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСА НЕОДИМА (III) С ГЕПАРИНОМ

А.А. Варламова, М.И. Скобин, М.А. Феофанова, Т.В. Крюков

Тверской государственный университет, Тверь, РФ

Данные тезисы являются частью обширного исследования комплексов редкоземельных элементов (РЗЭ), в частности, неодима с гепарином (биополимер НЗНер группы глюкозаминогликанов, используемый в медицине в качестве антикоагулянта). Ранее было показано, что введение в биосистемы ионов РЗЭ может значительно повысить эффективность антикоагулянтов крови. На примере исследования комплексов гепарина с тербием установлено, что в процессе конкурентного комплексообразования ионов РЗЭ и кальция с белками, ответственными за свертывание крови, возрастает антикоагулянтная активность препарата.

Твердый комплекс $[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Hep}]_n$ был синтезирован смешением растворов NdCl_3 и $\{\text{Na}_3\text{Hep}\}_n$ в эквимольных количествах, с последующим доведением объема раствора до 50 мл при оптимальном значении $\text{pH} = 4.5$, установленном по диаграмме распределения комплексных форм. Добавлением ацетона в объемном соотношении 1:2 получали гелеобразный осадок, который после промывания ацетоном отделяли центрифугированием с последующей сушкой на воздухе.

ИК-спектры образцов-таблеток с KBr записывали на приборе фирмы Bruker «Equinox 55» в диапазоне $450 - 4000 \text{ см}^{-1}$. Интерпретацию характеристических полос поглощения в ИК-спектре $[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Hep}]_n$ проводили сопоставлением со спектральными характеристиками натриевой соли гепарина (рис. 1).

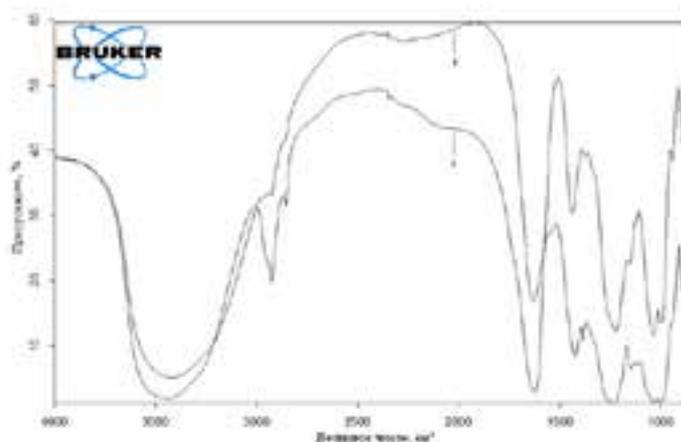


Рис. 1. ИК-спектр: 1 – $[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Hep}]_n$, 2 – $\{\text{Na}_3\text{Hep}\}_n$.

Широкая полоса при 3418 см^{-1} соответствует валентным колебаниям связей в функциональной группе О-Н, полоса при 1631 см^{-1} у $[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Hep}]_n$ принадлежит деформационным колебаниям воды и асимметричным валентным колебаниям связи С=О в карбоксилатной группе, а полоса при 1438 см^{-1} характеризует асимметричные валентные колебания связи С=О. На спектре комплекса гепарина с неодимом в диапазоне $1140 - 1100 \text{ см}^{-1}$ характеристического пика группы С-О-Н не наблюдается, вероятно, в результате его смещения, вызванного координацией кислорода гидроксильной группы с неодимом.

Пики при частотах 1227 и 1036 см^{-1} на спектрах натриевой соли гепарина соответствуют асимметричным и симметричным колебаниям связи S=O внутри сульфатной и аминосульфатной групп.

В диапазоне частот ниже 1000 см^{-1} можно выделить валентные асимметричные колебания С-О-С при 888 (в моносахаридном кольце) и 942 см^{-1} (гликозидные связи).



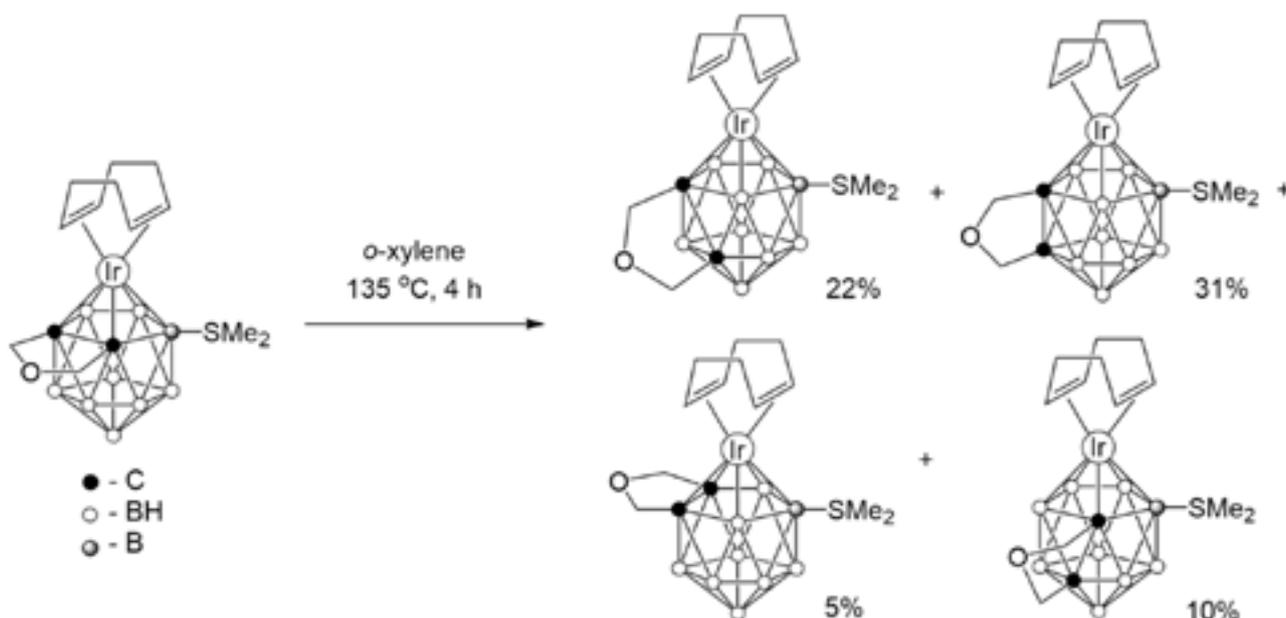
PATHWAY BIFURCATIONS IN THE CAGE REARRANGEMENT OF METALLACARBORANES: EXPERIMENTAL AND COMPUTATIONAL EVIDENCE

M.M. Vinogradov,^a I.D. Nesterov,^b Y.V. Nelyubina,^a A.A. Pavlov^a

^a *A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences, Vavilova str. 28, Moscow 119991, Russian Federation*

^b *N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Leninskii pr. 47, Moscow 119991, Russian Federation*

Although a lot of cage rearrangement reactions of carboranes and metallacarboranes are known to date and various mechanisms were proposed to explain the mechanistic aspects of this process, none assumptions were made that isomerizations could proceed with post-transition state bifurcations (PTSBs), though, that is a crucial point for reactions where more than one isomer forms. A PTSB occurs when two sequential transition states with no intervening minimum connect a substrate to two products.[1] In this case, the PES is characterized by existence of a valley ridge inflection point (VRI) and the ratio of products formed is controlled by dynamic effects near the VRI point, rather than by differences in energies of transition states.



We report thermo-induced isomerization of iridacarborane complex to four new cage isomers which does not interconvert to each other at the reaction conditions. A reaction mechanism was proposed based on DFT calculations. This mechanism involves *uphill* and *downhill* bifurcations and each bifurcative fork is responsible to a new product formation. We suppose that bifurcations are highly likely to occur in 1,2→1,7 rearrangement reactions of metallacarboranes, since 1,2→1,2 and 1,2→1,7 cage isomerizations proceed with a formation of a similar intermediates.

[1] J. Rehbein, B. K. Carpenter, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2011**, *13*, 20906-20922.

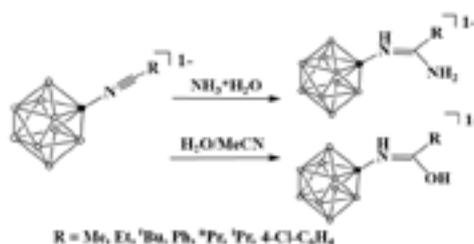
e-mail: vmm@ineos.ac.ru

РЕАКЦИИ ИПСО-ЗАМЕЩЕНИЯ В БОРИЛИРОВАННЫХ ИМИНОЛАХ И АМИДИНАХ

В.В. Воинова, А.П. Жданов, К.Ю. Жижин

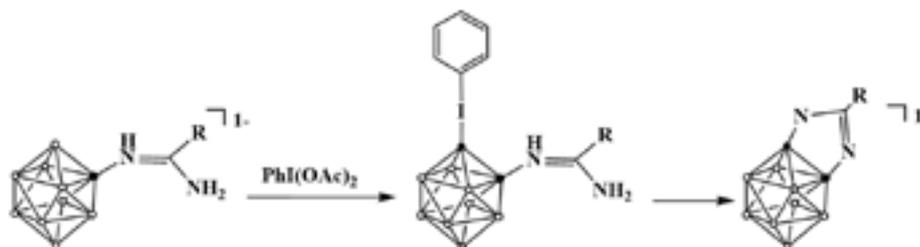
ИОНХ РАН, Москва, РФ

Нитрильные производные аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ являются удобными платформами для создания новых соединений с заданным набором свойств. Так, при взаимодействии с водой или водным раствором аммиака можно получать амидин-клозо-декабораты и замещённые N-борилированные иминолы:



Полученные замещённые клозо-декабораты могут вступать в дальнейшие превращения за счёт создания новой связи B-N или B-O соответственно. Процесс протекает в мягких условиях в присутствии $PhI(OAc)_2$ и метанола в качестве растворителя.

При введении в реакцию амидин-клозо-декаборатов в мягких условиях образуется дизамещённый промежуточный продукт, который при нагревании может быть переведён в циклическую форму 1,2-дибордиазола:



В случае продукта присоединения одной молекулы воды к нитрильному производному клозо-декаборатного аниона образуется 1,2-дибороксазол, при этом реакция протекает без возможности выделения промежуточного продукта, а полученный продукт подвергается гидролизу в присутствии гидрата гидразина с образованием дизамещённого производного клозо-декаборатного аниона:



Строение продуктов было подтверждено методами мультядерной спектроскопии ЯМР, масс-спектрометрии и данными элементного анализа. Методом РСА монокристалла было установлено строение анионов $[B_{10}H_9NC(tBu)O]^{-}$ и $[B_{10}H_9NC(C_6H_4Cl)O]^{-}$.

Благодарности - Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 20-33-70217)

e-mail: veravoinova@rx24.ru



ПОДХОДЫ К ПОЛУЧЕНИЮ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПЛАТИНЫ(II) НА ОСНОВЕ 10-(АРИЛ)ФЕНОКСАРСИНОВ

М. Галимова^a, Т. Бегалиев^b, А. Добрынин^a, Э. Мусина^a, Ф. Гариева^b, А. Карасик^a

^aИнститут органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанский научный центр РАН, Казань, РФ

^bКазанский Национальный Исследовательский Технологический Университет, Казань, РФ

Комплексы платины (II) с органическими лигандами представляют интерес в качестве биомаркеров [1] и люминофоров для OLED [2]. В данной работе для синтеза люминесцентных комплексов были использованы различные производные платины (II):

1) Галогениды платины (II), на основе которых получены комплексы **1 – 6** (Схема 1). Строение комплексов **1 – 6** подтверждено данными ФХМА. Согласно РСА дихлоридные комплексы **1 – 3** имеют *цис*-строение, а диiodидные комплексы **4 – 6** – *транс*-строение. Методом спектроскопии ЯМР было обнаружено, что комплексы платины (II) **1 – 6** проявляют *цис/транс*-изомерию в растворе. В твердом состоянии *цис*-изомеры не обладают люминесценцией, в то время как *транс*-изомеры проявляют эмиссию с $\lambda_{\text{max}} = 661\text{--}669$ нм.

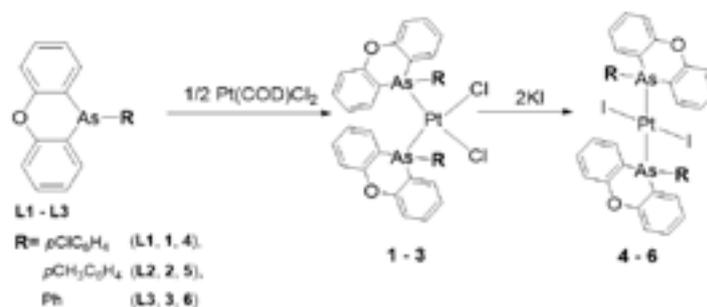


Схема 1 - Синтез комплексов 1-6

2) Дихлоро(2-фенилпиридин)платины (II), на основе которых получены комплексы **7-9** (Схема 2). Строение комплексов **7-9** подтверждено данными ФХМА. Полученные комплексы **7-9** обладают визуально-фиксируемой люминесценцией в зеленой области спектра.

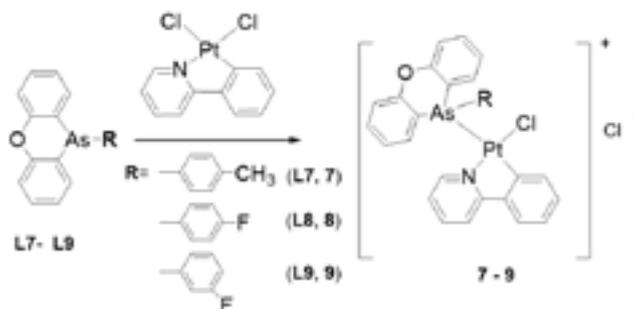


Схема 1 - Синтез комплексов 1-6

Таким образом, разработаны методы синтеза люминесцентных комплексов платины с 10-(арил)феноксарсинами, обладающих хорошими фотофизическими характеристиками.

[1] T. C. Johnstone, J. J. Wilson, S. J. Lippard, *Inorg. Chem.*, **2013**, 52 (21), 12234–12249.

[2] R. Pittkowski, T. Strassner, *Beilstein J. Org. Chem.*, **2018**, 14, 664–671.

Благодарности – Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-90061.

e-mail: milya1949@mail.ru

ЦИНКОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ НА ОСНОВЕ АЗОМЕТИНОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ АМИНОМЕРКАПТОАЗОЛОВ (ТРИАЗОЛОВ-1,2,4, ИМИДАЗОЛОВ, БЕНЗИМИДАЗОЛОВ)

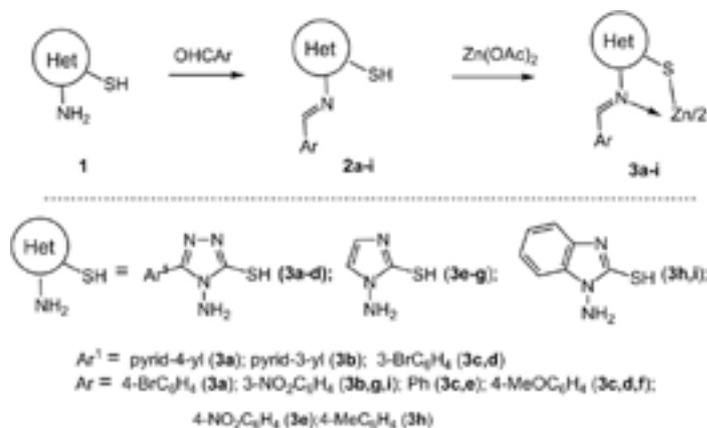
М.С. Галкина^а, Е.В. Коршунова^а, О.П. Демидов^б, А.А. Колодина^а, А.В. Метелица^а

^аНаучно-исследовательский институт физической и органической химии Южного федерального университета, Ростов-на-Дону, РФ

^бСеверо-Кавказский федеральный университет, Химико-фармацевтический факультет, Ставрополь, РФ

Основания Шиффа являются одними из ключевых лигандов в современной координационной химии [1]. Комплексообразующая активность азометинных соединений и возможность широкого варьирования их альдегидных и аминных фрагментов позволяют создавать новые полифункциональные материалы, в том числе молекулярные магниты [2], люминофоры [3], а также биологически активные хелаты [4].

На основе исследуемых аминмеркаптоазолов **1** (триазолов, имидазолов, бензимидазолов) нами были получены соответствующие серии бидентатных азометинных лигандных систем **2a-i**, представляющие большой интерес в связи с возможностью получения их моно-, би- и полиядерных комплексов переходных металлов. Полученные бидентатные азометины далее были использованы в синтезе новых цинковых комплексов **3a-i**. Структуры полученных соединений охарактеризованы методами масс-спектрометрии, ИК и ЯМР-спектроскопией, РСА.



[1]Vigato P.A.,Tamburini, S. // *Coord. Chem. Rev.* - **2008.** - 25218. - P. 1871.

[2]Burlov A.S., Nikolaevskii S.A., Vasilchenko I.S., Koshchienko Y.V., Uraev A.I., Sennikova E.V., Borodkin G.S., Garnovskii A.D., Minkin V.I., Bogomyakov A.S., Vlasenko V.G., Garnovskii D.A.// *Russ. J. Coord. Chem.* - **2009.** - 35. - 7. - P. 486.

[3]Metelitsa A.V., Burlov A.S., Bezugly S.O., Borodkina I.G., Bren V.A., Garnovskii, A.D., Minkin V.I. // *Russ. J. Coord. Chem.* - **2006.** - 32. - 12. - P.858.

[4]Sarigul M., Devenci P., Kose M., Arslan U., Dagi H.T., Kurtoglu M. // *J. Mol. Struct.* - **2015.** -1096. - P. 64.

Благодарности - Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № 0852-2020-00-19).

e-mail: galkina@sfedu.ru, akolodina@sfedu.ru



ПАРАВОДОРОД-ИНДУЦИРОВАННАЯ ГИПЕРПОЛЯРИЗАЦИЯ ПРОИЗВОДНЫХ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ

В.В. Гараева,^{a,b} А.А. Павлов,^{a,b} В.В. Новиков^{a,b}

*^aИнститут элементоорганических соединений имени А.Н.Несмеянова
Российской академии наук, Москва, РФ*

*^bМосковский физико-технический институт (национальный исследовательский университет),
Москва, РФ*

Спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР) является одним из основных физических методов определения строения химических веществ, имеющих широкие практические приложения (например, в магнитно-резонансной томографии). Однако данный метод имеет низкую чувствительность, связанную с небольшой разницей в заселенности разных спиновых состояний и являющуюся основным ограничением на пути более широкого распространения спектроскопии ЯМР. Увеличение чувствительности можно достичь различными способами, позволяющими увеличить соответствующую разницу в заселенностях, т.е. достичь так называемой гиперполяризации.

Одним из перспективных направлений решения этой задачи является создание индуцированной параводородом поляризации ядер, заключающейся в переносе спинового порядка с молекулы параводорода на исследуемую молекулу, что приводит к созданию неравновесной поляризации на изучаемых ядрах. Данный метод имеет существенное преимущество перед большинством других подходов (например, оптической накачкой благородных газов или динамической поляризацией ядер), поскольку не требует дорогостоящего оборудования и может быть использован для получения широкого класса поляризованных молекул, в том числе пригодных для использования в качестве контрастных агентов для магнитно-резонансной томографии. Однако для широкого практического применения гиперполяризации необходимо добиться достаточно медленной магнитной релаксации поляризованных ядер.

Мы предложили подход к сохранению неравновесной поляризации, связанный с возможностью ее переноса на медленно релаксирующие гетероядра, например, входящие в состав молекул с небольшим количеством магнитно-активных ядер. С его помощью нами получен ряд гиперполяризованных производных фосфорной кислоты в присутствии комплексов благородных металлов (в первую очередь – иридия и родия), а также произведена оценка их эффективности с использованием спектроскопии ЯМР. Предложенный подход может поспособствовать решению проблемы создания гиперполяризованных зондов для магнитно-резонансной томографии.

Благодарности - Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект №20-63-47107).

e-mail: garaeva.vv@phystech.edu



СТРУКТУРА И КОНФОРМАЦИОННАЯ ИЗОМЕРИЯ КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С ФЕНИЛСОДЕРЖАЩИМИ АМИНОКИСЛОТАМИ И ИХ ПРОИЗВОДНЫМИ

Р.Р. Гизатов, Т.В. Берестова

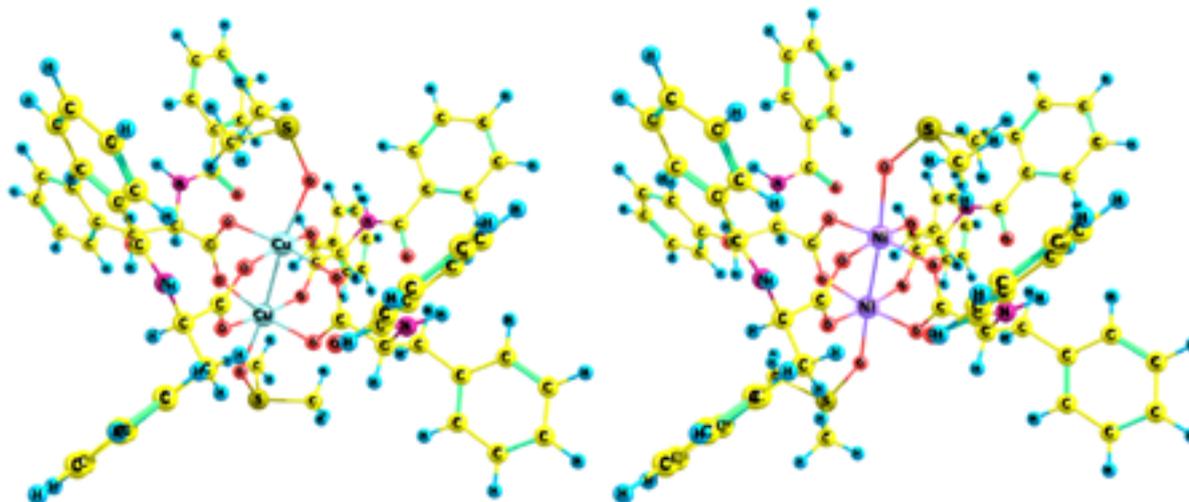
Башкирский государственный университет, Уфа, РФ

Известно, что различные типы взаимодействия биогенных металлов с аминокислотами играют важную роль в молекулярных системах. Ионы металлов могут связываться с аминокислотами и их производными, образуя монодентантные, хелатные, биядерные карбоксилатные комплексы и т.д. Хелатные комплексы могут принимать участие в самосборке белковых молекул [1]. Поэтому, подобные комплексы могут рассматриваться в качестве моделей активных центров ферментов. Биядерные карбоксилаты металлов являются составной частью металлопротеинов и определяют специфику поведения многих ферментов и антител, а также специфику взаимодействия внутри- и внеклеточных образований [2-3].

В данной работе были синтезированы хелатные комплексы на основе *L*- и *DL*-фенилаланина [4], а также биядерные карбоксилатные комплексы с *N*-бензоил-*DL*-фенилаланином и переходными металлов Cu(II), Mn(II), Co(II), Ni(II), Zn(II).

Полученные соединения были изучены методами ИК-спектроскопии, РФА и квантовохимическим моделированием. В ИК спектрах полученных комплексов были интерпретированы наиболее характеристические полосы поглощения в области $\nu_{s,as}(C=O)$; $\nu_{s,as}(C-O)$ и $\delta(CH, CH_2) + \delta(NH_2)$; $\nu_{s,as}(O-C-O)$ и $\delta(CH_3)$; $\nu_{s,as}(C-O-O)$ и $\delta(CH)_{ph}$; $\delta(NH)$.

Интерпретация сигналов всех полученных соединений сделана с помощью квантовохимического моделирования, выполненного в программе Gaussian09, методами M06 и B3LYP, с базисными наборами 6-311+G(d) и 6-31 соответственно



[1] He C., Lippard S.J., *J. Amer. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 105.

[2] O.Yamauchi, Noncovalent interactions in biocomplexes in New-generation bioinorganic complexes, **2016**.

[3] W. Ruttinberg, Dismukes G.G., *Chem. Rev.*, **1997**, 97, 1.

[4] T.V. Berestova, R.R. Gizatov, M.N. Galimov, A.G. Mustafin, *Journal of Molecular Structure*, **2021**, 1236, 130303.

e-mail: gizatovrr@mail.ru, berestovatv@gmail.com



PNICTOGEN BONDS IN SBX₃-PY (X = F, CL, BR, I) COMPLEXES: EXPERIMENT AND THEORY

E.I. Davydova, A.V. Pomogaeva, A.Y. Timoshkin

St. Petersburg State University, St. Petersburg, Russia

Non-covalent interactions play an important role in chemical, physical, and biological systems. Among them pnictogen bond have attracted much interest in recent years because pnictogen atoms can form three pnictogen bonds. The strength of pnictogen bond is increased in the order $N < P < As < Sb$ and depends on electronegativity of the substituent on pnictogen atom [1]. In the present work we report structures of new molecular complexes of SbX_3 ($X = F, Cl, Br, I$) with pyridine, and results of computational examination of the nature of $Sb \cdots X$ contacts in the investigated complexes. Antimony trihalides and pyridine form numerous complexes with different compositions and structures [2-4] (Figure). In all studied complexes, all antimony atoms display pseudo-octahedral coordination geometry, which is achieved by additional $Sb \cdots X$ contacts shorter than the sum of the van der Waals radii, with $XSb \cdots X$ angles close to 180° . To reveal its nature, the DFT calculations were performed followed by the analysis of the electrostatic potentials, the orbital interactions and the topological analysis. Based on Natural Bond Orbital (NBO) analysis, the $Sb-X$ interactions range from the covalent bonds to the pnictogen bonds. A simple structural parameter, non-covalence criterion (NCC), defined as a ratio of the atom-atom distance to the linear combination of sums of covalent and van der Waals radii, is proposed to preliminarily estimate the bonding situation. NCC correlates with $E(2)$ values for $Sb-N$ and $Sb-X$ bonds (a measure of weak orbital interaction in NBO analysis) and appears to be useful criterion for a preliminary evaluation of the bonding situation [3].

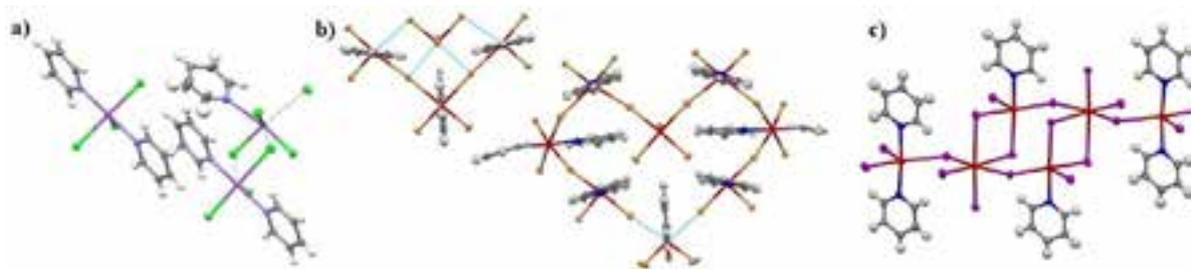


Figure. The molecular structures of some SbX_3 -Py complexes:
 a) $Sb_3Cl_9Py_5$; b) co-crystal $[Sb_4Br_{12}Py_6] \cdot [Sb_8Br_{24}Py_{13}]$; c) $Sb_6I_{18}Py_6$.

[1] J.S. Murray, P. Lane, and P. Politzer, *J. Mol. Model.*, **2009**, *15*, 723-729.

[2] E.I. Davydova, A. Virovets, E. Peresypkina, A.V. Pomogaeva, and A.Y. Timoshkin, *Polyhedron*, **2019**, *158*, 97-101.

[3] Y.V. Prokudina, E.I. Davydova, A. Virovets, B. Stöger, E. Peresypkina, A.V. Pomogaeva, and A.Y. Timoshkin, *Chem. Eur. J.*, **2020**, *26*, 16338-16348.

[4] A.V. Pomogaeva, O.V. Khoroshilova, E.I. Davydova, V.V. Suslonov, and A.Y. Timoshkin, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2021**, *647*, 687-695.

Acknowledgments - Computational studies have been carried out using resources of the «Computing Center» of the Research park of St.Petersburg State University. X-ray measurements for SbI_3 complexes were performed at the «Center for X-ray Diffraction Studies» of the Research park of St. Petersburg State University. We thank Alexander Virovets, Eugenia Peresypkina, and Vitalii Suslonov for the X-ray structural analysis. Funding: This work was supported by the Russian Science Foundation grant number 18-13-00196.

e-mail: e.davydova@spbu.ru, annapomogaeva@gmail.com, a.y.timoshkin@spbu.ru

РЕАКЦИИ ОБМЕНА АКСИАЛЬНЫХ ЛИГАНДОВ В СИНТЕЗЕ ФТАЛОЦИАНИНАТОВ РУТЕНИЯ

А.А. Дмитриенко^a, А.П. Кройтор^b, А.Г. Мартынов^b, Ю.Г. Горбунова^{b,c}, А.Ю. Цивадзе^{b,c}

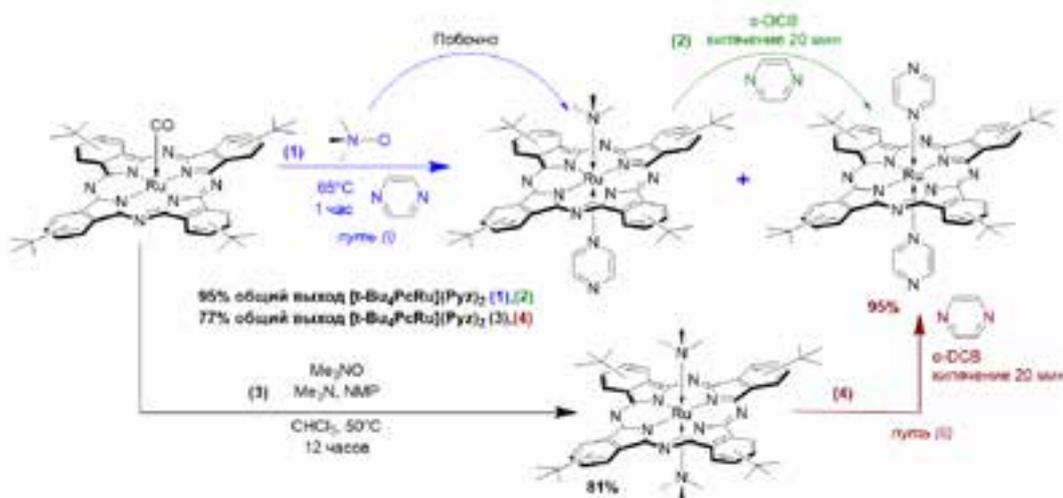
^aМосковский Государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Химический факультет, Москва, Россия

^bИнститут физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия

^cИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

Интерес к фталоцианинатам рутения связан с возможностью их использования в катализе, фотодинамической терапии, нелинейной оптике, создании функциональных супрамолекулярных материалов и т.п.

Одной из задач в химии фталоцианинатов рутения является синтез комплексов с N-донорными лигандами (L). На данный момент разработаны подходы к замене аксиально-координированных лабильных молекул, например, бензонитрила, или инертного карбонильного лиганда с использованием фотолиза или окислительного декарбонилирования комплексов $\text{PcRu}(\text{CO})$ под действием триметиламинооксида в присутствии избытков L. В последнем случае целевые комплексы получаются с высокими выходами, однако при этом образуются побочные продукты координации триметиламина, образующегося *in situ* в процессе реакции, что требует многократной хроматографической очистки для отделения целевых комплексов PcRuL_2 от примеси $\text{PcRuL}(\text{NMe}_3)$. В связи с этим, в данной работе на примере фталоцианина рутения с двумя аксиально координированными молекулами пиразина $[\text{t-Bu}_4\text{PcRu}](\text{Pyz})_2$ был разработан новый высокоэффективный подход к замене аксиальных лигандов. Этот подход заключается в предварительном синтезе комплекса $[\text{t-Bu}_4\text{PcRu}](\text{NMe}_3)_2$ с последующим термолизом в присутствии избытка пиразина.



Благодарности - Работа была выполнена при поддержке гранта РФФИ 21-53-15004 и стипендии Президента Российской Федерации молодым ученым и аспирантам на 2021-2023 годы

e-mail: das200261@gmail.com



СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ $[(\text{NH}_2)_2\text{CSSC}(\text{NH}_2)_2]_2[\text{Ru}^{\text{IV}}\text{Br}_6]\text{Br}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Е.В. Доброхотова^а, О.В. Рудницкая^а, Е.К. Култышкина^а, Т.А. Терёшина^а,
 М.Р. Комаровских^а, М.Г. Пекарская^а, А.В. Зеленская^а, И.А. Якушев^б

^аРУДН, Москва, РФ

^бИОНХ РАН имени Н.С. Курнакова, Москва, РФ

Тиокарбамид (Thio) – классический лиганд, широко используемый в анализе и технологии благородных металлов. Thio проявляет восстановительные свойства и в кислой среде может окисляться до $[\text{S}_2\text{C}_2(\text{NH}_2)_4]^{2+}$ -иона, который в свою очередь может вступать во взаимодействие с галогенидами платиновых металлов.

Реакцией « RuCl_3 » с $[\text{S}_2\text{C}_2(\text{NH}_2)_4]\text{X}_2$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$) в конц. HBr получены кристаллы темно-красного цвета, строение которых установлено РСА. Соединение $[(\text{NH}_2)_2\text{CSSC}(\text{NH}_2)_2]_2[\text{Ru}^{\text{IV}}\text{Br}_6]\text{Br}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ кристаллизуется в орторомбической сингонии, пр. гр. Cmcm , $a = 11.6462(3)$, $b = 13.9943(4)$ Å, $c = 16.9225(5)$ Å, $V = 2758.04(13)$ Å³, $Z = 4$, изоструктурно $[(\text{NH}_2)_2\text{CSSC}(\text{NH}_2)_2]_2[\text{Os}^{\text{IV}}\text{X}_6]\text{X}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$) [1].

В катионе α, α' -бис(дитиобисформамидиния) связь S-S одинарная длиной 2.0282(12) Å. Катион принимает наиболее энергетически выгодную *gash*-конформацию, тиокарбамидные фрагменты сохраняют плоское строение. Катионы $[(\text{NH}_2)_2\text{CSSC}(\text{NH}_2)_2]^{2+}$ и комплексные анионы $[\text{RuBr}_6]^{2-}$ образуют систему водородных связей с Br^- -ионами и молекулами воды (рис.1). Два катиона объединены в цикл двумя Br^- -ионами, образующими по 4 водородных связи с NH_2 -группами катионов. Циклы связаны между собой как молекулами воды посредством водородных связей $\text{N}-\text{H} \cdots \text{O} \cdots \text{H}-\text{N}$ (рис. 2).

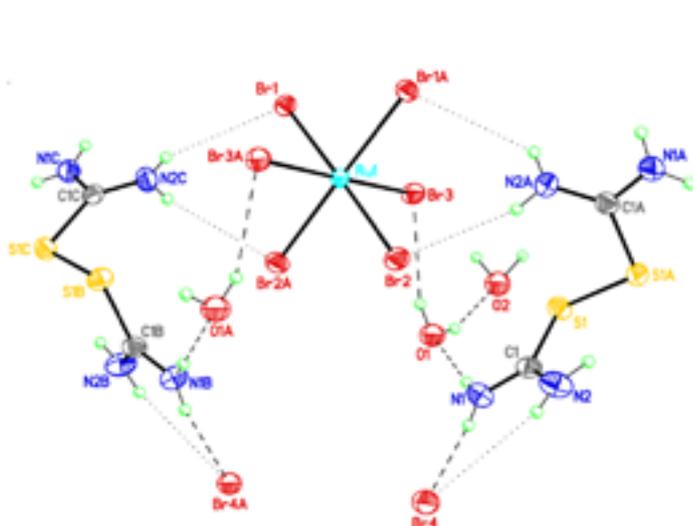


Рис. 1. Строение $[(\text{NH}_2)_2\text{CSSC}(\text{NH}_2)_2]_2[\text{RuBr}_6]\text{Br}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

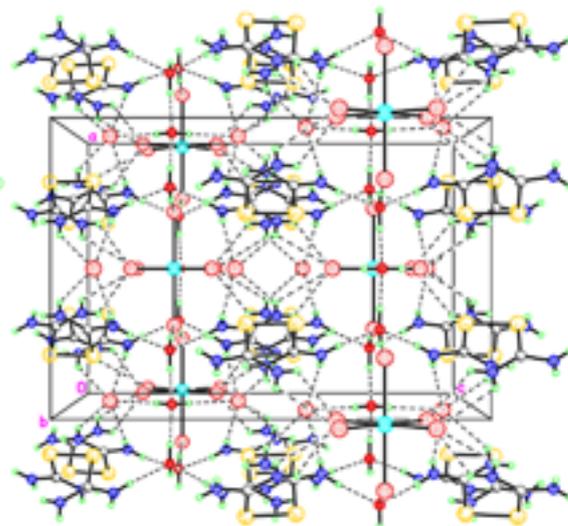


Рис. 2. Система водородных связей

[1] O.V. Rudnitskaya, E.V. Dobrokhotova, E.K. Kultyshkina, P.V. Dorovatovskii, V.A. Lazarenko, V.N. Khrustalev, *Inorganica Chimica Acta*, **2019**, 484, 352-356.

e-mail: dobrokhotova-ev@rudn.ru

МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ДИЗАЙН, СИНТЕЗ, ПРОСТРАНСТВЕННОЕ И ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ ФТАЛОЦИАНИНАТОКЛАТРОХЕЛАТОВ ЖЕЛЕЗА(II) С РЕАКЦИОННОСПОСОБНОЙ ТЕРМИНАЛЬНОЙ ГРУППОЙ

С.В. Дудкин^a, А.С. Чуприн^a, С.А. Белова^a, А.В. Вологжанина^a, Я.З. Волошин^{a,b}

^aИнститут элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, РФ

^bИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, РФ

Клеточные комплексы металлов (клатрохелаты) с терминальными реакционноспособными, донорными или биорелевантными группами являются перспективными молекулярными платформами для создания новых типов современных биоэффекторов и функциональных материалов [1]. Гибридные фталоцианинатоклатрохелаты железа(II) с реакционноспособной терминальной группой (Схема), в зависимости от природы этой группы, были получены (1) переметаллированием (реакцией обмена апикальной сшивающей группы) их триэтилсульфасодержащих макробициклических предшественников под действием фталоцианинатов циркония и гафния(IV) как кислот Льюиса, или (2) «сшивкой» их предварительно полученных реакционноспособных полуклатрохелатных предшественников под действием эквимольных количеств соответствующих фталоцианинатов металлов(IV) в мягких условиях проведения этой реакции. В нескольких случаях, фталоцианинатоклатрохелаты железа(II), функционализированные подходящей реакционноспособной терминальной группой, были также получены путём одностадийной темплатной конденсации соответствующих лигандных синтонов на матрице – ионе железа(II).



Схема

Состав и строение полученных новых гибридных фталоцианинатоклатрохелатов, молекулы которых содержат реакционноспособную терминальную группу, и таковые их макробициклических предшественников установлены с использованием данных элементного анализа, ЭСП, ИК, MALDI-TOF масс и мультиядерных ЯМР-спектров, а также РСА их монокристаллов.

[1] Я.З. Волошин, И.Г. Белая, Р. Кремер. *Клеточные комплексы металлов: клатрохелаты возвращаются*. М.: Граница, 2018, 544 с.

Благодарности – Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 19-03-00357).

e-mail: sdudkin@ineos.ac.ru, voloshin@ineos.ac.ru



ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВАЦИЯ СВЯЗЕЙ УГЛЕРОД-ФТОР НА ПЛАТФОРМЕ $\text{tpyNi}^{\text{II}}(\text{C}_4\text{F}_8)$ – $[\text{tpyNi}^{\text{III}}(\text{C}_4\text{F}_8)(\text{CH}_3\text{CN})](\text{BF}_4)_2$ И ЕЕ ПРИМЕНЕНИЕ В РЕАКЦИЯХ ДЕФТОРИРОВАНИЯ ФТОРОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Ю.Б. Дудкина, Ю.Г. Будникова

*Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова
ФИЦ Казанский научный центр РАН, Казань, РФ*

Комплекс $[\text{tpyNi}(\text{C}_4\text{F}_8)(\text{CH}_3\text{CN})](\text{BF}_4)$, для которого характерно обратимое восстановление при потенциале -0.66 В (отн. Fc^+/Fc), соответствующее переходу $\text{Ni}(\text{III})-\text{Ni}(\text{II})$, показывает высокую каталитическую активность в реакциях электровосстановительного дефторирования полифторорганических соединений.

Методом циклической вольтамперометрии установлено, что в присутствии избытка гексафторфосфата лития при добавлении возрастающих количеств перфторбензола, перфтортолуола, солей перфторалкильных кислот, перфтордекалина на кривых восстановления комплекса $[\text{tpyNi}(\text{C}_4\text{F}_8)(\text{CH}_3\text{CN})](\text{BF}_4)$ наблюдается появление и рост тока нового пика при потенциале $-0.85 \div -0.90$ В (отн. Fc^+/Fc), соответствующего образованию фторпроизводных комплексов, а именно $[\text{tpyNi}(\text{C}_4\text{F}_8)\text{F}]$ и $[\text{tpyNi}(\text{C}_4\text{F}_8)\text{-F-tpyNi}(\text{C}_4\text{F}_8)](\text{BF}_4)$, которые также были синтезированы и охарактеризованы комплексом физико-химических методов. Активной формой катализатора, непосредственно реагирующей с фторсодержащим субстратом, является комплекс $\text{Ni}(\text{II})$, а именно $\text{tpyNi}(\text{C}_4\text{F}_8)$.

Установлены продукты электрокаталитического дефторирования полифторорганических соединений, проанализировано влияние.

Благодарности – Исследования проведены за счет средств гранта РФФ № 20-73-00373.

e-mail: dudkinayu@iopc.ru



ПЕРОКСОКОМПЛЕКСЫ ОЛОВА – ПРЕКУРСОРЫ ДЛЯ СИНТЕЗА МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

**А.А. Михайлов^a, А.Г. Медведев^a, Д.А. Гришанов^a, Т.А. Трипольская^a, Е.А. Мельник^a,
О. Лев, П.В. Приходченко^a**

^a*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, РФ*

^b*Еврейский университет в Иерусалиме, Иерусалим, Израиль*

Наноматериалы на основе диоксида олова находят широкое применение в различных областях науки и техники, в том числе, в качестве активного материала в газовых сенсорах. Основной подход, связанный с усовершенствованием морфологии активного компонента сенсора заключается в получении материала с оптимальными размерами кристаллитов, площадью поверхности и хорошим контактом между частицами и подложкой сенсора.

Использование пероксидных прекурсоров для синтеза материалов на основе диоксида олова позволяет снизить температуру кристаллизации соответствующих продуктов. Представленные ранее работы демонстрируют успешное применение данного подхода к синтезу наноразмерного перовскита BaSnO_3 , кристаллическая фаза которого формируется уже при 200°C [1]. Предлагаемый метод получения тонких пленок на основе оксидов р-элементов основан на использовании водно-пероксидных растворов пероксокомплексов в качестве прекурсоров [2]. Золь пероксокомплекса представляет собой координированный с атомом олова гидропероксогруппы, обладающие большим сродством к кислород- и азот-содержащим поверхностям за счет образования более прочных водородных связей, по сравнению с аналогичными для воды. Это позволяет формировать равномерное прочное покрытие на различных субстратах. Кроме того, было показано, что пероксокомплекс олова уже при комнатной температуре начинает разлагаться с образованием кристаллической фазы диоксида олова. Ранее было показано, что в водно-пероксидном растворе станната натрия формируются сферические частицы пероксокомплекса, термическая обработка и химическая обработка которых позволяет получить частицы оксида олова с высокими газочувствительными свойствами [3]. В данной работе представлены результаты исследования аналогичной системы в присутствии субстрата (оксид графена). Введение частиц оксида графена (ОГ) препятствует росту сферических частиц и осаждение пероксостанната натрия осуществляется непосредственно на поверхность ОГ. Полученные композиты на основе оксида олова и оксида графена были протестированы в качестве активных материалов в составе газовых сенсоров.

[1] A.G. Medvedev, A.A. Mikhaylov, A.I. Shames, A.B. Ilyukhin, A.V. Churakov, D.A. Grishanov, E.A. Mel'nik, T.A. Tripol'skaya, O. Lev, P.V. Prikhodchenko. *Inorganic Chemistry*, **2020**, 59, 18358-18365.

[2] A.A. Mikhaylov, A.G. Medvedev, T.A. Tripol'skaya, V.S. Popov, A. Mokrushin, D.P. Krut'ko, P.V. Prikhodchenko, O. Lev. *Dalton Trans.*, **2017**, 46, 16171.

[3] S. Sladkevich, A.A. Mikhaylov, P.V. Prikhodchenko, T.A. Tripol'skaya, O. Lev., *Inorganic Chemistry*, **2010**, 49, 9110.

Благодарности – исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 21-73-00224).

e-mail: mikhaylov.alex.chem@gmail.com



NOVEL BRIGHTLY LUMINESCENT MACROCYCLIC SILVER(I) AND COPPER(I) PYRAZOLATE COMPLEXES

S.K. Emashova^{a,b}, A.A. Titov^b, O.A. Filippov^b, E.S. Shubina^b

^aLomonosov Moscow State University, Moscow, Russian Federation

^bA.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of Russian Academy of Sciences (INEOS RAS), Moscow, Russia

Cyclic trinuclear pyrazolates of 11 group transition metal ions have covered a wide range of fundamental and applied research fields due to the variety of structures, diverse supramolecular chemistry, and their spectacular fluorescent properties, which in combination with comparatively low costs and eco-friendliness make them applicable as potential materials for optoelectronics [1,2]. Thus, obtaining novel brightly fluorescent complexes of copper(I) and silver(I) is of particular interest.

In this work, pyrazoles were modified in the 3 (5) or 4 positions to obtain new ligands providing hole conductivity. For example, usage of cross-coupling reactions allows obtaining of 4-substituted pyrazoles.

At the same time, 3 (5)-substituted pyrazoles were produced in high yields from the corresponding aldehydes. In the next stage, complexes of silver (I) and copper (I) with modified pyrazoles were obtained by the reaction with a metal oxide or metal salts (Figure 1). All the synthesized compounds show bright photoluminescence of different nature: ligand centered (LC) or metal-to-ligand charge transfer (MLCT). The detailed photophysical properties of the compounds obtained will be discussed.

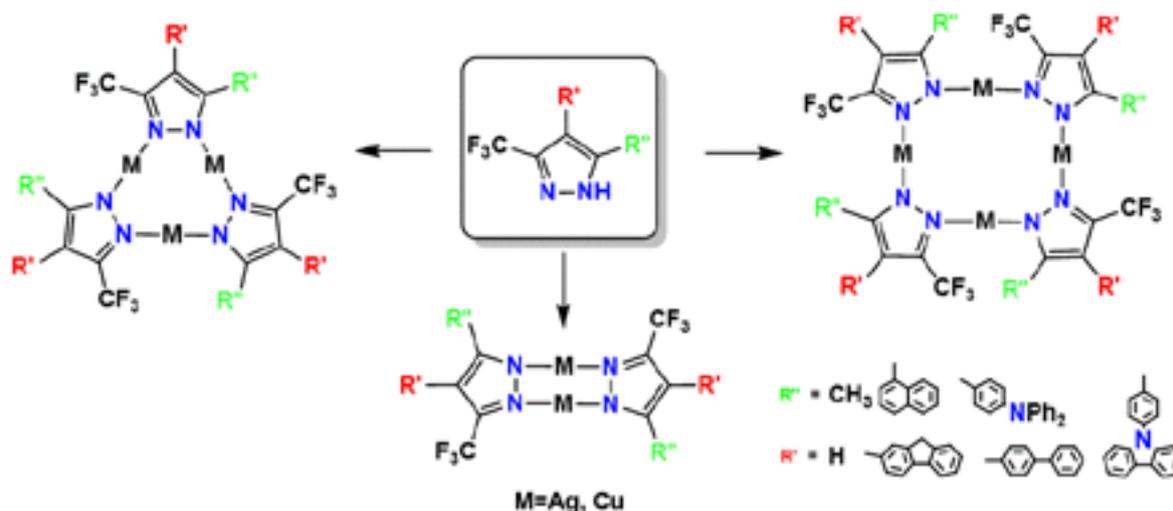


Figure 1. Synthesis of silver(I) and copper (I) pyrazolate complexes.

[1] J. Zheng, Z. Lu, K. Wu and G.H. Ning, *Chem. Rev.* **2020**, 120, 17, 9675–9742.

[2] D. Volz, M. Wallesch, C. Flechon, M. Danz, M., A. Verma, J.M. Navarro, D.M. Zink, S. Brase and T. Baumann, *Green Chem.* **2015**, 17, 1988–2011.

Acknowledgements - We are grateful to Russian Science Foundation (grant № 19-73-20262) for the financial support

e-mail: sofia.emashova@chemistry.msu.ru, tit@ineos.ac.ru

СИНТЕЗ ПОЛИЯДЕРНЫХ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ НА ОСНОВЕ ДИАРИЛИМИДАЗОЛОВ

М. Еськова, И. Никовский, А. Полежаев

ИНЭОС им. А. Н. Несмеянова РАН, Москва, РФ

Объектом исследований в настоящей работе являются 4,5-диарилимидазолы, а также биядерные комплексы переходных металлов на их основе (схема 1). Подобные имидазольные тетрадентатные лиганды имеют возможность координировать два иона металла, что, в свою очередь, может отражаться на магнитных свойствах комплексных соединений на их основе. Также эти соединения обладают широкими возможностями варьирования степени окисления координируемого металла, меняя которую, становится осуществимым управление магнитными свойствами всего комплекса. Мы полагаем, что подобные соединения представляют собой перспективную систему для применения в катализе и в качестве молекулярных магнетиков. Таким образом, целью настоящей работы стала разработка метода синтеза 4,5-дизамещенных имидазолов и комплексов металлов на их основе, а также изучение их свойств.

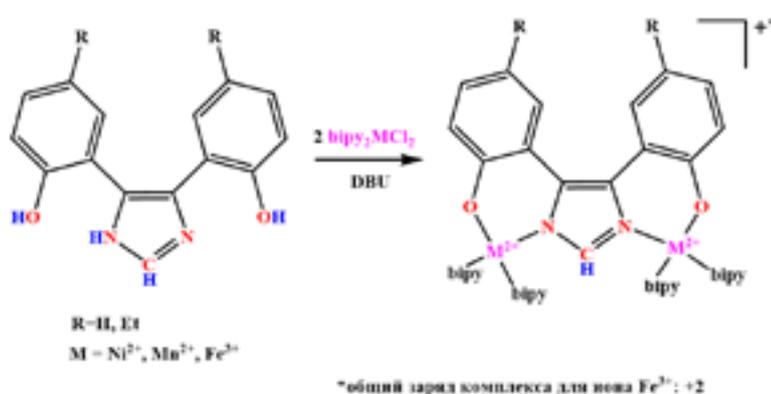


Схема 1.

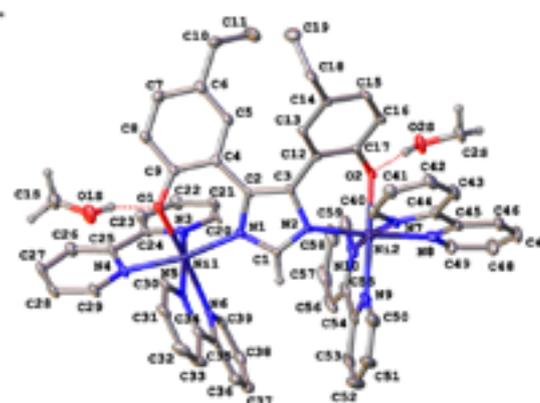


Рисунок 1. Химическая структура комплекса Ni²⁺

Нами был разработан и оптимизирован четырехстадийный синтез 4,5-дизамещенных имидазолов, а также получены биядерные комплексы Ni²⁺, Fe³⁺ и Mn²⁺ на основе данного лиганда (схема 1). Структура никелевого комплекса была подтверждена данными РСА (рис. 1). Магнитные свойства полученных соединений были изучены с использованием много-температурной магнетохимии, и спектроскопии ЯМР для мелкокристаллических порошков и растворов соответственно. Окислительно-восстановительные свойства комплексов были исследованы методом циклической вольтамперометрии. Было показано, что используемый лиганд проявляет свойства т. н. неинноцентного.

Благодарности - Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 18-29-18036).

e-mail: marinaeskovskaya@gmail.com



АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ КОМПЛЕКСЫ ГАЛОГЕНИДОВ ЦИНКА - СОЕДИНЕНИЯ С ВЫСОКИМ ЗНАЧЕНИЕМ ДИПОЛЬНОГО МОМЕНТА

Н.А. Ефимова, М.Н. Давыдова, И.А. Караваяев, А.Д. Корнилов

МИРЭА-Российский технологический университет

(Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова), Москва, РФ

Координационные соединения галогенидов цинка с азот- и кислородсодержащими лигандами представляют значительный интерес при получении различных нанокompозитных материалов, поскольку, имея тетраэдрическую конфигурацию, они обладают довольно высоким значением дипольного момента. Данные соединения стали объектом повышенного интереса исследователей в связи с возможностью использования их при изготовлении электретов - источников квазистационарного электрического поля [1-4].

В работе представлен синтез координационных соединений галогенидов цинка с такими азотсодержащими лигандами как карбамид (Ur), бензамид (BA) и диметилформамид. Исходные кристаллогидраты галогенидов цинка были получены путем растворения металлического цинка в соответствующих галогеноводородных кислотах с последующей кристаллизацией. Диметилформамидные комплексы получали путем растворения навесок кристаллогидратов галогенидов цинка в чистом диметилформамиде при мольном соотношении компонентов 1:2. Полученные растворы упаривали на водяной бане при 40–45°C до начала кристаллизации. Карбамидные и бензамидные комплексы цинка получали из водных растворов путем смешивания навесок кристаллогидратов галогенидов цинка с мочевиной и бензамидом, соответственно, при мольном соотношении компонентов 1:2. Спустя 14–20 дней наблюдали формирование бесцветных кристаллов.

Состав и индивидуальность полученных карбамидных, бензамидных и диметилформамидных комплексов установили с использованием элементного анализа, ИК-спектроскопии и РФА. Содержание катионов цинка определяли комплексонометрическим титрованием. Во всех полученных комплексах реализуется соотношение цинк : лиганд = 1 : 2. Все представленные комплексы относятся к комплексам молекулярного типа, в котором координационное число комплексообразователя равно 4: $[Zn(Ur)_2Hal_2]$, $[Zn(BA)_2Hal_2]$, и $[Zn(ДМФА)_2Hal_2]$. Имея тетраэдрическую конфигурацию, такие комплексы способны обладать достаточно высокой величиной дипольного момента, что важно при создании нанокompозитных материалов с высокими электрическими свойствами. Значения дипольных моментов рассчитали с помощью программы для расчета структуры и свойств молекулярных систем «Gaussian». Как и предполагалось ранее, значения дипольных моментов варьируются в пределах 10-13 Д.

[1] Ю.Д. Третьяков, *Успехи химии*, **2004**, 9, 899.

[2] N.G. Furmanova, *Crystallography Reports*, **1998**, 43, 234-236.

[3] Н.Г. Фурманова, *Кристаллография*, **2001**, 46, 58-62.

[4] H. Suzuki, N. Fukushima, S. Ishiguro, H. Masuda and H. Ohtaki, *Acta Cryst*, **1991**, 47, 1838-1842.

e-mail: natalia.efimova.26@gmail.com, damari@rambler.ru, mister.karavaev@inbox.ru



ОСОБЕННОСТИ ВОЗБУЖДЕНИЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ИНДОЛ-3-КАРБОКСИЛАТОВ ЕВРОПИЯ И ТЕРБИЯ

К.П. Журавлев, В.И. Царюк, В.А. Кудряшова

Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН, Фрязино, Россия

В процессах возбуждения и тушения люминесценции соединений легко восстанавливаемых ионов лантанидов (Eu^{3+} , Yb^{3+} , Sm^{3+} , Tm^{3+}) нередко участвуют низкоэнергетические состояния переноса заряда «лиганд-металл» (LMCT). В координационных соединениях европия электронная плотность наиболее высокой заполненной орбитали лиганда, чаще всего $2p(\text{O})$, может смещаться к частично заполненной $4f$ -оболочке иона Eu^{3+} с образованием орбиталей смешанного типа. Недавно рассмотрено участие состояния LMCT в тушении люминесценции пиррол-2-карбоксилата европия, где избыток электронной плотности ароматического секстета электронов, распределённой по пяти атомам цикла, сдвигается к иону Eu^{3+} [1].

В настоящей работе исследованы процессы возбуждения люминесценции индол-3-карбоксилатов $\text{Ln}(\text{ICA})_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$, индол-3-ацетатов $\text{Ln}(\text{IAA})_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ и индол-3-пропионатов $\text{Ln}(\text{IPA})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Tb}$). Проанализированы спектры люминесценции и возбуждения люминесценции, времена жизни состояний ${}^5\text{D}_0(\text{Eu}^{3+})$ и ${}^5\text{D}_4(\text{Tb}^{3+})$ и интенсивность люминесценции. Рассмотрены спектры фосфоресценции соединений гадолиния. Колебательные ИК спектры свидетельствуют об одинаковом строении соединений европия и тербия с каждой из трёх индол-карбоновых кислот. N-H-группа является свободной и не участвует в образовании водородных связей.

Показано, что решающая роль в передаче энергии возбуждения к иону Eu^{3+} и тушении люминесценции индол-карбоксилатов европия принадлежит низкоэнергетическому состоянию LMCT. Сопряжение параллельно ориентированных орбиталей неподелённой пары электронов атома азота и системы π -электронов ароматического фрагмента обеспечивает избыток электронной плотности в индол-карбоксилатах, который может сместиться к иону Eu^{3+} . Обсуждается влияние метиленового мостика на передачу энергии возбуждения к иону Ln^{3+} .

Проведено сравнение спектроскопических характеристик пиррол-содержащих карбоксилатов и пиридин-карбоксилатов европия. В последних нет избытка электронной плотности благодаря ортогональной ориентации орбиталей неподелённой электронной пары азота и π -системы пиридинового кольца. Состояние LMCT является высокоэнергетическим и не влияет на передачу энергии возбуждения к иону Eu^{3+} [2].

[1] K.P. Zhuravlev, Ł. Michnik, P. Gawryszewska, V.I. Tsaryuk, V.A. Kudryashova, *Inorg. Chim. Acta*, **2019**, 492, 1-7.

[2] V.F. Zolin, L.N. Puntus, V.I. Tsaryuk, V.A. Kudryashova, J. Legendziewicz, P. Gawryszewska, R. Szostak, *J. Alloys Compd.*, **2004**, 380, 279-284.

Благодарности - Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

e-mail: kpz225@mail.ru, vtsaryuk@mail.ru



КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ КАТИОННЫХ ЦИКЛОМЕТАЛЛИРОВАННЫХ КОМПЛЕКСОВ ИРИДИЯ (III) С РАЗЛИЧНЫМИ ПОЛИИОДИДАМИ В КАЧЕСТВЕ ПРОТИВОИОНОВ

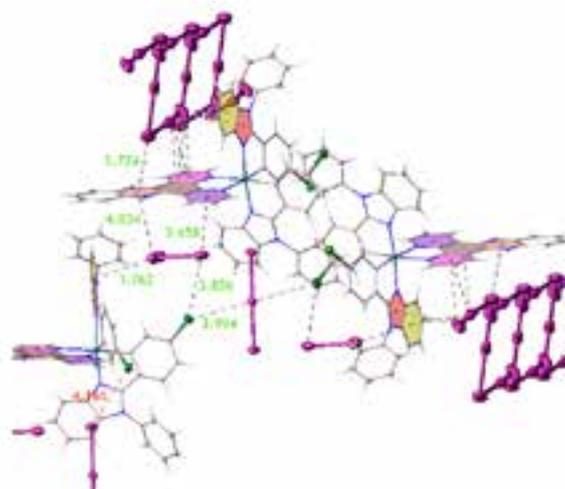
Захаров А.Ю.¹, Калле П.^{1,2}, Беззубов С.И.¹

¹ ИОНХ РАН им. Н.С. Курнакова, Москва, Россия

² Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

Один из актуальных способов получения электрической энергии из солнечной базируется на использовании солнечных ячеек, сенсibilизированных красителем. Для разработки эффективных солнечных батарей подобного типа необходимо понимание ряда фундаментальных процессов, происходящих в ячейке. Один из таких процессов - восстановление окисленной формы красителя (комплекса переходного металла) медиатором (окислительно-восстановительной парой I_3^-/I^-). Однако, в ячейке происходят и побочные процессы, одним из которых является восстановление иодид-аниона за счет возбужденной формы фотосенсibilизатора. Для изучения таких побочных процессов переноса электрона между красителем и медиатором необходимо создание моделей с пространственным разделением зарядов. Исследование подобных систем в растворе представляет собой сложную задачу из-за высокой подвижности частиц, поэтому мы предлагаем в качестве модели рассматривать кристаллы катионных комплексов красителя с противоионами медиатора. При этом подходе суть происходящих в ячейке процессов должна сохраняться, а плотная упаковка дополнительно будет облегчать электронный перенос.

В настоящей работе установлены условия образования кристаллов катионных комплексов иридия с заданной архитектурой различных полииодидов (от I_3^- до I_{∞}^-) в качестве противоионов, строение полученных объектов систематически исследованы методом РСА. Показано, что наличие карбоксильных групп в якорном лиганде формирует упаковку кристалла за счет прочных водородных связей, что, в свою очередь, приводит к изоляции полииодидных анионов в пустотах кристалла. При удалении из структуры якорного лиганда карбоксильных групп, упаковка кристалла формируется за счет более слабых взаимодействий, что приводит к увеличению вариативности образующихся полииодидных анионов, в частности, к образованию бесконечных полииодидных цепей. На основе анализа полученных данных предположено, что в системах с бесконечными полииодидными цепями может осуществляться перенос заряда.



e-mail: alexan.zakharov@ya.ru

РЕАКЦИИ АЦЕНАФТЕНДИИМИНОВОГО КОМПЛЕКСА ИТТЕРБИЯ С ГЕТЕРОКУМУЛЕНАМИ И МАЛЫМИ МОЛЕКУЛАМИ

М.Н. Земнюкова, В.А. Додонов, И.Л. Федюшкин

*Институт металлорганической химии им. Г.А. Разуваева
Российской академии наук, Нижний Новгород, РФ*

Лиганд dpp-bian (1,2-бис[(2,6-диизопропилфенил)имино]аценафтен), придает металлокомплексам уникальную реакционную способность. Например, комплекс $[(dpp-bian)Yb(\mu-Cl)(DME)_2]$ проявляет термически индуцированную редокс-изомерию в твердом состоянии, а $[(dpp-bian)Yb(\mu-Br)(DME)_2]$ – в растворе [1], и это первые примеры истинной редокс-изомерии на комплексе лантаноида.

В продолжение данных исследований, нами была изучена реакционная способность комплекса $[(dpp-bian)Yb(DME)_2]$ (**1**) в отношении различных гетерокумуленов. Взаимодействие комплекса **1** с триметилсилилазидом, приводит к образованию необычного гексаядерного комплекса **2**, а с фенилизоцианатом – соединения **4** (Схема 1). Комплекс **2** был воспроизведен по обменной реакции $[(dpp-bian)YbI_2(DME)_2]$ с NaN_3 , в ходе которой был получен побочный продукт **3**. Были получены и охарактеризованы структурно неизвестные ранее соединения $[(dpp-bian)YbO_2]$ (**5**), $[(dpp-bian)Yb(NH_2)(NH_3)(DME)_2]$ (**6**), $[(dpp-bian)Yb_2(DME)_3I]$ (**7**), $[(dpp-bian)_2Yb][K(DME)_4]$ (**8**). Предполагается, что данные комплексы способны проявлять редокс-изомерию.

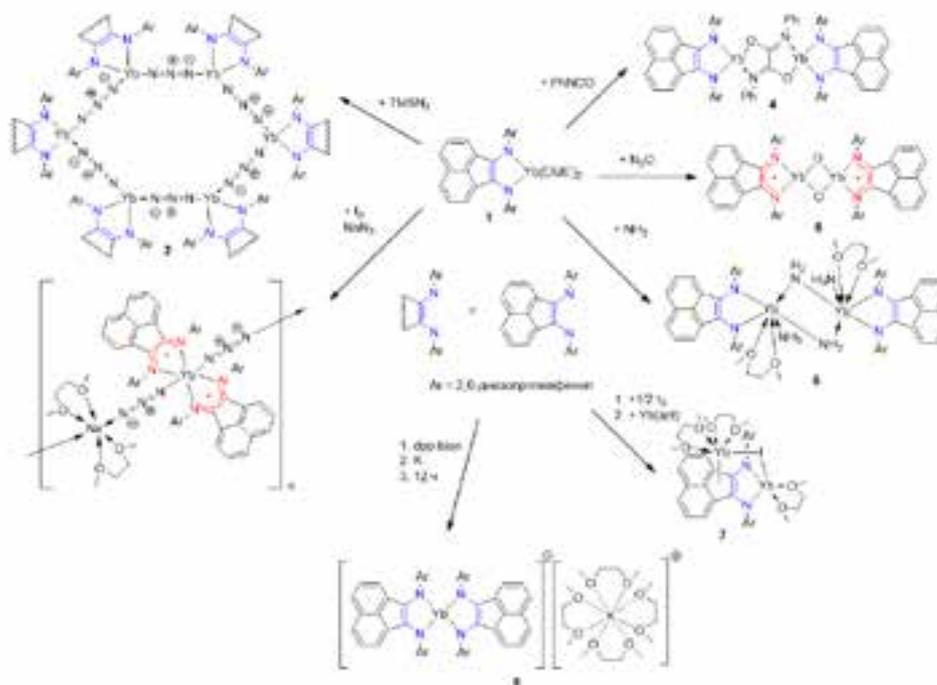


Схема 1. Реакции $[(dpp-bian)Yb(DME)_2]$ с $TMSN_3$, NaN_3 , $PhNCO$, N_2O , NH_3 , I_2 , Yb^0 , K и dpp-bian

[1] Fedushkin I.L., Lukina D.A., Skatova A.A., Lukoyanov A.N., Cherkasov A.V. *Chem. Commun.*, **2018**, 54, 12950-12953.

Благодарности – Работа выполнена при поддержке РФФ № 21-73-20153.

e-mail: dodonov@iomc.ras.ru



P,S-БИДЕНТАТНЫЙ ВІРНЕН Н2 ДИАМИДОФОСФИТ В Pd-КАТАЛИЗИРУЕМОМ АСИММЕТРИЧЕСКОМ АЛЛИЛИРОВАНИИ

Зимарев В.С., Гулюкина Н.С.

Аспирант, 2 года обучения

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия*

Среди хиральных лигандов для Pd-катализируемого асимметрического аллилирования особенно эффективными являются аксиально хиральные структуры на основе *C*₂-симметричных бифенилов (BINOL, ВІРНЕН и пр.), которые могут обеспечить необходимое асимметрическое окружение вокруг фосфорного донорного центра. При этом введение в состав лиганда дополнительного *S*-донорного центра открывает новые возможности, поскольку *P,S*-лиганды обладают выраженной хелатообразующей способностью, а различающиеся *транс*-эффекты серы и фосфора способствуют стереоселективной атаке нуклеофила на субстрат в рамках каталитического цикла.

В рамках данной работы впервые был получен и охарактеризован *P,S*-фосфорамидит **1** с (*R*₂)-ВІРНЕН Н2-ядром и экзотическим аминосульфидным фрагментом, а взаимодействием его с [Pd(π -allyl)Cl]₂ в присутствии AgBF₄ был получен катионный металлохелат [Pd(π -allyl)(L)]BF₄.

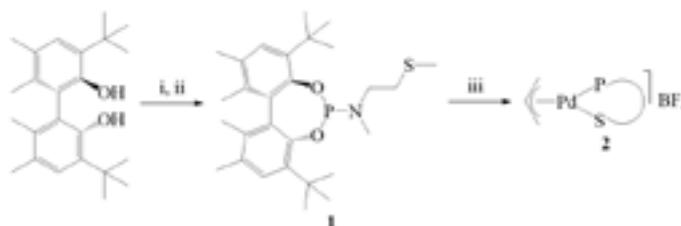


Схема 1. Реагенты и условия: i, PCl₃, NMP; ii, MeNHCH₂CH₂SMe, Et₃N, PhMe; iii, [Pd(π -allyl)Cl]₂, AgBF₄, THF.

Новый хиральный индуктор был протестирован в Pd-катализируемых реакциях аллильного замещения:

Схема 2. Реагенты и условия:
i, [Pd(π -allyl)Cl]₂, BSA, KOAc, TГФ/CH₂Cl₂,
комн. темп., 24 ч.

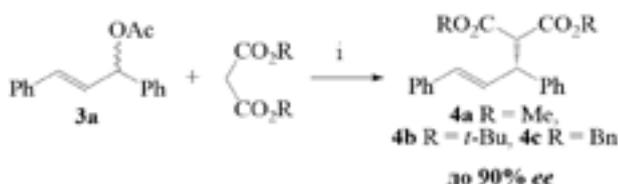
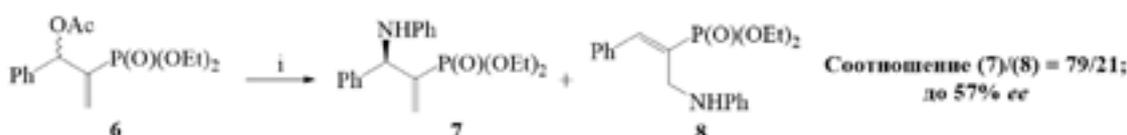
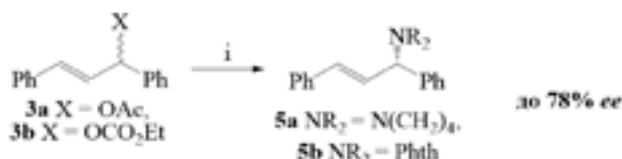


Схема 3. Реагенты и условия:
i, [Pd(π -allyl)Cl]₂, (CH₂)₄NH or HPhth,
K₂CO₃, TГФ/CH₂Cl₂, комн. темп., 24 ч.



Благодарности - Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 19-13-00197).

e-mail: zimarjovvladislav@gmail.com



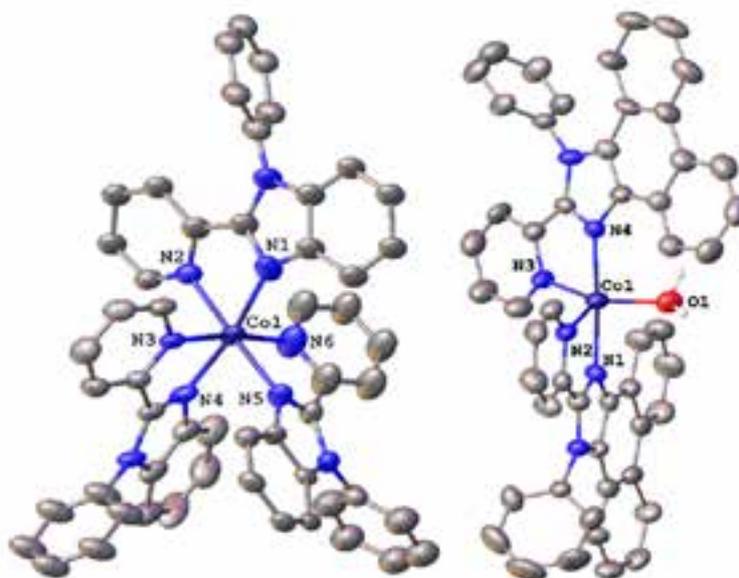
МНОГООБРАЗИЕ КОМПЛЕКСОВ КОБАЛЬТА(II) С ЛИГАНДАМИ НА ОСНОВЕ БЕНЗО- И ФЕНАНТРОИМИДАЗОЛОВ

П. Калле, С. Беззубов

Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, Москва, РФ

Широкое распространение в координационной химии кобальта получили по-липиридиновые лиганды – 2,2'-бипиридин, 2,2';6',2''-терпиридин, а также 1,10-фенантролин с соответствующими производными. Касательно комплексов кобальта(II) с 2,2'-бипиридином и другими родственными бидентатными лигандами, возможно образование моно-, бис- и трис-комплексов с различной геометрией окружения центрального иона: тетраэдр, октаэдр, квадратная пирамида, тригональная бипирамида. При этом известно гораздо меньше комплексов кобальта с 2-арилбензимидазолами, в которых металл может находиться так же в различном координационном окружении.

В рамках этого исследования рассматриваются комплексы кобальта(II) с 2-арилбензимидазолом и 2-арилфенантроимидазолом, который содержит крупную сопряженную систему. Особое внимание уделено изучению влияния размера лиганда (его сопряженной системы) на геометрию комплекса с помощью рентгеноструктурного анализа.



На рисунке изображены молекулярные структуры комплексов кобальта(II) с бензо- и фенантроимидазольными лигандами в кристаллическом состоянии (эллипсоиды тепловых колебаний приведены с вероятностью 50%, атомы водорода опущены для ясности). Этот пример показывает, как при увеличении размера сопряженной системы лигандов меняется координационное число и полиэдр центрального иона.

e-mail: kalle@igic.ras.ru



ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРАЛЬНЫХ СВОЙСТВ BODIPY С ОБЪЕМНЫМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ

Я. Каляманова^a, К. Ксенофонтова^a, Е. Молчанов^a, Е. Румянцев^{a,b}, Ю. Марфин^a

^aИвановский государственный химико-технологический университет, Иваново, РФ

^bИвановский государственный политехнический университет, Иваново, РФ

В настоящий момент органические люминофоры привлекают повышенное внимание исследователей благодаря широким перспективам их использования в молекулярной биологии, медицинской диагностике и материаловедении. Значимым классом таких красителей является семейство борфторидных комплексов дипиррометена (BODIPY), одним из направлений применения которых служит маркировка различных биологических объектов и сред. В этой связи особенно важны исследования, направленные на получение и изучение спектральных свойств BODIPY-флуорофоров, поглощающих и испускающих свет в ближней инфракрасной области спектра.

Целью настоящей работы стало исследование зависимости спектральных свойств красителя на основе BODIPY от природы растворителя. В качестве объекта исследования был выбран BODIPY-флуорофор с объемными заместителями (рисунок 1).

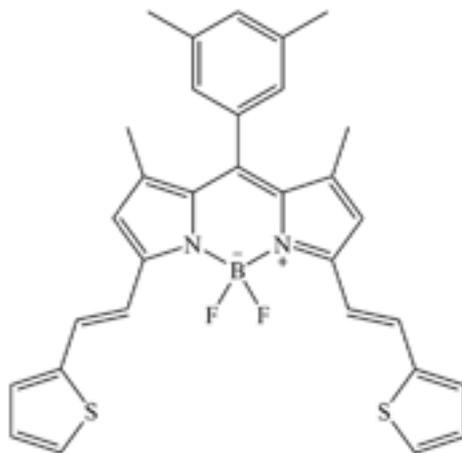


Рисунок 1 – Структура объекта исследования

Для исследуемого соединения были получены спектры поглощения и флуоресценции в различных по своей природе растворителях: гексане, циклогексане, бензоле, толуоле, хлороформе, дихлорметане, тетрахлорметане, этилацетате, ацетоне, диметилформамиде, ацетонитриле, диметилсульфоксиде, пропаноле, этаноле. Кроме того, были рассчитаны фотофизические характеристики в исследуемом ряду растворителей, а именно: относительный квантовый выход флуоресценции, молярный коэффициент поглощения, относительное время жизни возбужденного состояния, константы скорости излучательной и безызлучательной дезактивации.

Таким образом, полученные данные могут стать основой для разработки путей дальнейшего применения подобных соединений.

Благодарности – авторы выражают благодарность Российскому фонду фундаментальных исследований за финансовую поддержку исследования (проект № 19-33-90232).

e-mail: yana.whynnot@gmail.com, kvk@isuct.ru, evgenmolch@mail.ru

ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ СЕНСОРНЫЙ КРИОГЕЛЬ НА ФОСФОРСОДЕРЖАЩИЕ ИНГИБИТОРЫ СОЛЕОТЛОЖЕНИЯ

С.Д. Камагуров^a, М.С. Ощепков^{a,b}, М.В. Ощепкова^b, С.В. Ткаченко^{a,b}

^aАО НЦ Малотоннажная химия, Москва, РФ

^bРоссийский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, РФ

Криогели являются сетчатыми высокомакропористыми полимерами, которые получают методом замораживания-оттаивания. Криогели механически и химически стабильны и могут применяться как основа для флуоресцентных сенсорных материалов в биологии, экологии, медицине, технологии [1].

В тоже время существует проблема онлайн-мониторинга содержания ингибиторов солеотложения в водооборотных системах промышленных предприятий. Наиболее распространенными ингибиторами являются фосфонаты: ОЭДФ, НТФ, пирофосфат Рисунок 1в. Для решения этой задачи был получен флуоресцентный сенсор Рисунок 1а на оптической платформе 1,8-нафталимида и ковалентно встроен в структуру криогеля на основе *N,N*-диметилакриламида.



Рисунок 1 – а) мономерный сенсор на оптической платформе 1,8-нафталимида; б) интенсивность разгорания флуоресценции криогеля в присутствии различных анионов; в) структурные формулы ингибиторов солеотложения

Оптические исследования, проведенные с сенсорным криогелем, показали, что наибольший флуоресцентный отклик наблюдается при связывании с пирофосфатом, НТФ и ОЭДФ. При этом присутствие фоновых анионов, таких как: Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , Γ^- , не оказывают влияния на оптический отклик. Таким образом, данный сенсор может применяться для экспресс-мониторинга содержания ингибитора в водооборотной системе без отбора проб [2].

[1] A.S. Oshchepkov, M.S. Oshchepkov, M.V. Oshchepkova, *Adv. Optical Mater.*, **2021**, 2001913.

[2] A. Oshchepkov, M. Oshchepkov, S. Kamagurov, *New Journal of Chemistry*, **2020**, 44(28),12113-12121.

Благодарности – Авторы выражают благодарность РФФИ (грант № 19-79-10220)

e-mail: s_kamagurov@mail.ru



ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ТОНКОПЛЁНОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ТЕРБИЯ(III) С ЗАМЕЩЕННЫМИ БЕНЗОЙНЫМИ КИСЛОТАМИ

А.А. Капустина^a, А.А. Николаев^b, М.А. Назаренко^b, А.И. Офлиди^b

^aЮжный Федеральный Университет, Ростов-на-Дону, Россия

^bКубанский Государственный Университет, Краснодар, Россия

В настоящее время актуальной стала задача поиска новых, менее энергоёмких источников освещения и средств отображения информации. Примером таких устройств могут служить OLED. В качестве тонкоплёночного материала для OLED часто используют различные комплексы РЗЭ. Наименее изученными классами соединений для активного слоя являются карбоксилаты РЗЭ(III), которые могут быть использованы как эффективные люминофоры.

Такие комплексные соединения должны обладать эффективной люминесценцией и способностью образовывать тонкоплёночные покрытия. Отдельно рассматривается термостабильность и растворимость комплексного соединения, так как это обуславливает выбор методики получения покрытия.[1]

Раствор PVK готовили постепенным прибавлением растворителя к навеске полимера по следующей методике: вначале к 50 мг полимера приливали 2 мл хлороформа и оставляли набухать в течение 2-3 часов, контролируя уровень растворителя по предварительно сделанной отметке. Затем приливали еще 2 мл хлороформа для окончательного растворения набухшего полимера, а еще через час – доливали остаток растворителя для доведения концентрации до необходимой.

Смешанный раствор PVK:КС получали прямым смешением растворов двух веществ в необходимом соотношении. После этого раствор выдерживали в течение 1,5 часов, периодически встряхивая, для равномерного распределения допированного комплекса в матрице полимера.

Тонкие плёнки получали на установке для центрифужного полива SPIN-1200D. Перед нанесением раствора подложка помещалась на вакуумную держатель, затем были заданы следующие параметры: скорость вращения подложки (об./мин), время вращения подложки в секундах.

В ходе работы были получены тонкие плёнки координационных соединений 3,4-диэтоксibenзоата тербия(III) с фенантролином, 3,5-диэтоксibenзоата тербия(III) и 2,5-диметоксibenзоата тербия(III) и изучена их люминесценция, а так же определено оптимальное соотношение полимер(комплекс), основанное на изучении графиков интегральной интенсивности люминесценции плёнок.

Оптимальным соотношением полимер:комплекс для полученных плёнок было выбрано соотношение 3:1, основанное на высокой интенсивности свечения плёнки и отсутствию кристаллических вкраплений и других дефектов на поверхности плёнок, которые могут привести к пробоему электрического светоизлучающего диода.

[1] Назаренко М.А., Журнал общей химии, **2020**, 11, 1743-1748

Благодарности - Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Администрации Краснодарского края в рамках научного проекта № 19-43-233003 p_мол_a

e-mail: kapustina_annia@mail.ru

ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ КОМПЛЕКСЫ ЕВРОПИЯ В КАЧЕСТВЕ ИСТОЧНИКОВ ПОЛЯРИЗОВАННОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

М.Е. Карякин^a, В.В. Осипова^a, А.А. Князев^a, Ю.Г. Галяметдинов^{a,b}

^aКазанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, РФ

^bКазанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского

ФИЦ Казанский научный центр РАН, Казань, РФ

В настоящее время большое внимание уделяется люминесцентным материалам, обладающим поляризованным излучением в связи с развитием дисплейных технологий и устройств молекулярной электроники [1]. В этом аспекте, среди синтезированных в последние годы ЖК соединений особую роль играют металломезогены на основе ионов лантаноидов [2]. Введение в молекулу жидкого кристалла иона лантаноида позволяет объединить ориентационное поведение мезофаз с люминесценцией и парамагнетизмом ряда ионов лантаноидов и подойти к созданию мультифункциональных материалов с новыми уникальными свойствами.

В настоящей работе получены ЖК смеси на основе нематического комплекса Eu(III) и проводящего полимера PFO (рис.1).

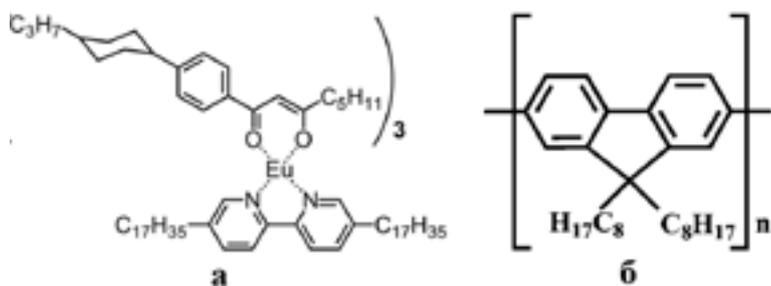


Рис. 1 – Химические структуры комплекса Eu(III) (а) и полимера PFO (б)

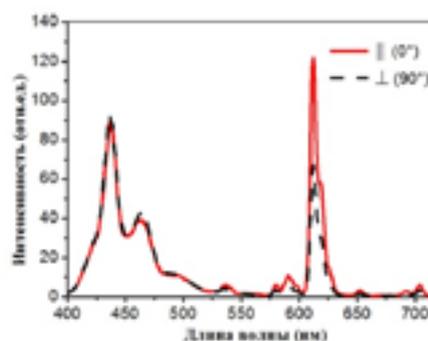


Рис. 2 – Спектры поляризованной люминесценции пленки

Смеси относятся к изоморфным системам типа I Розебома с непрерывным твердым раствором и проявляют нематический мезоморфизм при любом соотношении компонентов. Получен планарно-ориентированный пленочный материал на основе ЖК смеси, содержащей 10% PFO и 90% комплекса Eu(CPDk_{3,5})₃Vru₁₇₋₁₇. Дихроичное соотношение фотолюминесценции R (отношение интенсивностей люминесценции при 0° и 90°) составляет 2 на длине волны 613 нм (рис.2). Установлено, что такие пленочные материалы способны изменять цвет люминесценции в зависимости от длины волны УФ облучения или угла между плоскостью поляризатора и направлением ориентации молекул. Таким образом, показана возможность создания ориентированных пленок лантаноидсодержащих ЖК-смесей с управляемой поляризацией и цветом люминесценции.

[1] Osipova V.V., Kurilov A.D., Galyametdinov Y.G. et al. *Liq. Cryst. and their Appl.*, **2020**, 20, 84-92.

[2] A. Knyazev, A. Krupin, B. Heinrich, B. Donnio, Y. Galyametdinov, *Dyes and Pigments*, **2018**, 148, 492-500.

Благодарности – Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №18-13-00112-П)

e-mail: karyakin-maksim@list.ru, valchuv@mail.ru, knjazev2001@mail.ru, yugal2002@mail.ru



КОМПЛЕКСЫ МЕДИ(II) НА ОСНОВЕ ПИРИДИЛСОДЕРЖАЩИХ ДИАЛКИЛФОСФИНОКСИДОВ И ИХ ЦИТОТОКСИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ

А. Касимов^{a,b}, К. Тригулова^b, А. Волошина^b, Э. Мусина^b, А. Карасик^b

^aФГБОУ ВО «КНИТУ», Казань, РФ

^bИОФХ им. А.Е. Арбузова - обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН, Казань, РФ

Координационные соединения меди(II) на основе N, O-гибридных лигандов обладают цитотоксическим действием в отношении раковых клеток и используются для разработки противоопухолевых препаратов [1]. Соединения меди(II) обладают преимуществом по сравнению с известным противоопухолевым препаратом Цисплатином благодаря более низкой токсичности и широкому спектру действий в отношении раковых клеток [2]. В данной работе представлен синтез новых комплексов меди(II) на основе пиридилсодержащих диалкилфосфиноксидов (Схема 1) и изучена их цитотоксическая активность.

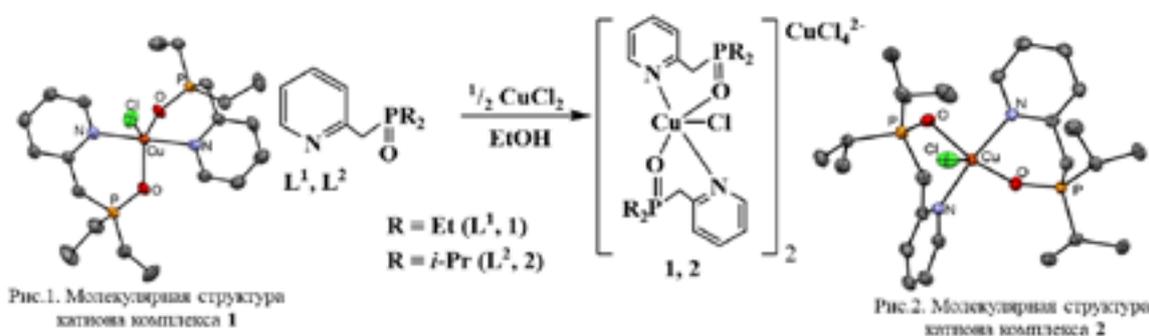


Схема 1. Синтез комплексов 1 и 2.

Взаимодействие L^1 , L^2 с хлоридом меди(II) в спирте привело к образованию заряженных мооядерных комплексов 1, 2, которые были охарактеризованы набором физико-химических методов анализа. Окончательная структура комплексов 1, 2 была установлена с помощью метода РСА (рис.1, 2), согласно которому ион меди(II) имеет тетрагонально-пирамидальную конфигурацию. Полученные комплексы 1, 2 были протестированы на цитотоксичность в отношении нормальных и раковых клеточных линий M-HeLa. Комплексы проявляют меньшую цитотоксичность по отношению к раковой клеточной линии, по сравнению с противораковым препаратом тамоксифеном ($28.0 \pm 2.5 \mu\text{M}$) и находятся в диапазоне 59.4 – $62.3 \mu\text{M}$. Значения IC_{50} комплексов по отношению к нормальной клеточной линии составляют от 59.4 до $61.6 \pm 5.1 \mu\text{M}$, что свидетельствует о меньшей токсичности по отношению к нормальным клеточным линиям по сравнению со стандартным противораковым препаратом тамоксифеном (59.4 – $62.3 \mu\text{M}$), что может сделать их перспективными в дальнейших исследованиях.

[1] B. Glisic, J. Nikodinovic-Runic, T. Ilic-Tomic, *Polyhedron*, **2018**, *139*, 313–322.

[2] M. Pellei, V. Gandin, L. Marchio, *Molecules*, **2019**, *24*, 1761

e-mail: kasimov.air02@gmail.com



РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ГЕКСАСУЛЬФИТНЫХ ОКТАЭДРИЧЕСКИХ КЛАСТЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ РЕНИЯ

И.В. Кашник, К.А. Брылев

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

Гексарениевые комплексы с октаэдрическим кластерным ядром $\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}^{2+/3+}$ (Q = S, Se или Te) привлекают большое внимание в течение нескольких последних десятилетий. Их общая формула – $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}\text{L}_6]^m$, где L = органические или неорганические внешние (апикальные) лиганды. Кластерное ядро в этих комплексах является относительно инертной частью комплекса, однако апикальные лиганды могут быть замещены или модифицированы в ходе различных химических реакций. Эта особенность делает возможным не только получение новых кластерных соединений посредством реакций лигандного обмена, но и позволяет влиять на их физико-химические свойства. Более того, выбор подходящих апикальных лигандов позволяет рассматривать гексарениевые кластерные комплексы как привлекательные строительные блоки для создания различных супрамолекулярных и полимерных структур и материалов. В 2019 мы сообщили о получении двух новых комплексов, содержащих 6 сульфитных апикальных лигандов $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{SO}_3)_6]^{10-}$ и $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{SO}_3)_6]^{10-}$ [1]. Насколько нам известно, они оказались первыми примерами октаэдрических металлокластерных комплексов с таким высоким отрицательным зарядом. Кроме того, эти комплексы проявляют яркую фотолюминесценцию в красной области спектра и могут образовывать коллоиды с ионами Gd^{3+} , которые обладают высокими значениями магнитной релаксивности [1]. В настоящей работе мы представляем наши последние достижения в изучении реакционной способности и свойств этих необычных кластеров.

Реакции $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{SO}_3)_6]^{10-}$ (Q = S или Se) с нейтральными органическими лигандами L приводят к образованию смешаннолигандных нейтральных соединений состава $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}\text{L}_5(\text{SO}_3)]$. Отметим, что существует не так много примеров гексарениевых кластерных комплексов с таким соотношением апикальных лигандов, поэтому дальнейшее изучение реакций лигандного обмена в комплексах $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{SO}_3)_6]^{10-}$ может значительно расширить число апикально гетеролептических кластерных соединений рения. Кроме того, реакции $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{SO}_3)_6]^{10-}$ (Q = S или Se) с солями щелочноземельных металлов приводят к образованию нерастворимых в воде кристаллических продуктов, содержащих в своем составе катионы Ba^{2+} , Sr^{2+} или Ca^{2+} и кластерный анион. Некоторые подробности о синтезе, строении и физико-химических свойствах упомянутых выше соединений будут представлены на конференции.

[1] Brylev K.A., Akhmadeev B.S., Elistratova J.G., Nizameev I.R., Gubaidullin A.T., Kholin K.V., Kashnik I.V., Kitamura N., Kim S.-J., Mironov Y.V., Mustafina A.R., *Inorg. Chem.*, **2019**, 58, 15889–15897.

Благодарности – Данная работа была поддержана Российским Научным Фондом (проект № 19-73-20196).

e-mail: kashnik@niic.nsc.ru



СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ КАРБОКСИЛАТОВ МЕДИ И МЕТАЛЛОВ S-БЛОКА

М. Кендин, А. Никифоров, Д. Цымбаренко

МГУ имени М.В.Ломоносова, Москва, РФ

В настоящее время в научной литературе большое внимание уделяется координационным соединениям переходных металлов, в частности, карбоксилатам, которые находят широкое применение в качестве функциональных материалов (каталитических, люминесцентных, магнитных и т.д.) В качестве объектов исследования настоящей работы были выбраны гетерометаллические соединения на основе карбоксилатов меди и металлов s-блока, представляющие интерес благодаря возможности реализации магнитного обмена между катионами меди. Целью работы является установление зависимости состава и структуры гетерометаллических координационных соединений на основе вышеуказанных систем от природы s-катиона.

В рамках работы были синтезированы гетерометаллические соединения общего состава $[\text{M}\text{Cu}_2\text{Prop}_6]$ ($\text{M} = \text{K}, \text{Rb}$). Состав и кристаллическая структура полученных веществ были охарактеризованы совокупностью методов ТГА, ИК-спектроскопии, РФА и РСА. Дополнительно было установлено, что замещение s-катиона на ион аммония приводит к образованию соединения $[\text{H}(\text{NH}_4)\text{Cu}_2\text{Prop}_6]$, изотипного $[\text{M}\text{Cu}_2\text{Prop}_6]$.

Согласно данным РСА, все синтезированные соединения $[\text{M}\text{Cu}_2\text{Prop}_6]$ построены из димеров $[\text{Cu}_2\text{Prop}_4]$, связанных через протяженные ленты $[\text{M}_2(\text{Prop}\cdots\text{H}\cdots\text{Prop})_2]$ ($\text{M}^+ = \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{NH}_4^+$) в полимерную структуру, которая, однако, не обладает выраженной пористостью и не подразумевает включение дополнительных молекул растворителя. Установлено, что природа конкретного M-катиона практически не оказывает влияния на общий структурный мотив $[\text{M}\text{Cu}_2\text{Prop}_6]$, за исключением длин координационных и/или водородных связей внутри лент $[\text{M}_2(\text{Prop}\cdots\text{H}\cdots\text{Prop})_2]$. Следует отметить, что общей структурной особенностью всех соединений в данной серии является низкотемпературное сверхструктурное упорядочение, выражающееся в сдвигах и искажениях структурных единиц и наблюдаемое ниже точки перехода, уникальной для конкретного соединения [1]. Так, согласно данным политермических экспериментов по рентгеновской дифракции на монокристаллах и порошках, все $[\text{M}\text{Cu}_2\text{Prop}_6]$ демонстрируют структурное разупорядочение при комнатной температуре, которое исчезает при охлаждении кристалла, что, в свою очередь, приводит к периодическим искажениям каркаса и возникновению сверхструктуры. Согласно данным магнитных измерений, наблюдаемые фазовые переходы не оказывают влияния на магнитные свойства $[\text{M}\text{Cu}_2\text{Prop}_6]$. Первоочередный интерес для дальнейшей работы представляет расширение серии s-Cu карбоксилатов и интерпретация их магнитных свойств.

[1] M. Kendin, A. Nikiforov, R. Svetogorov, P. Degtyarenko and D. Tsybarenko, *Cryst. Growth. Des.*, **2021**, Манускрипт загружен в редакцию 2 июня 2021.

Благодарности – работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 20-33-70096.

e-mail: mr.kendin@mail.ru, tsymbarenko@gmail.com

СИНТЕЗ, СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ, ОПТИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦИКЛОМЕТАЛЛИРОВАННЫХ КОМПЛЕКСОВ РОДИЯ(III) И ИРИДИЯ(III) С АРОМАТИЧЕСКИМИ β -ДИКЕТОНАМИ

М. Киселева^{a, b}, А. Захаров^a, С. Беззубов^a

^aИнститут общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, Москва, РФ

^bМосковский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Москва, РФ

Циклометаллированные комплексы иридия(III) отличаются высокой термодинамической стабильностью, а также обладают уникальными оптическими и электрохимическими свойствами, которые определяют возможность применения комплексов в качестве светоизлучающих диодов или фотосенсибилизирующих красителей в ячейках Грэтцеля. В настоящее время существует потребность в увеличении эффективности таких устройств, что может быть достигнуто путем модификации лигандов или замены центрального иона. Существует ряд исследований, посвященных изучению влияния лигандного окружения на свойства комплексов иридия(III), в то время как работ по замене металла на родий проведено не было.

В связи с этим, в рамках настоящей работы, была поставлена цель выяснить, в какой степени замена иридий(III) на родий(III) влияет на оптические и окислительно-восстановительные свойства, а также выявить корреляции между заместителями в β -дикетонатном лиганде и упомянутыми выше свойствами комплексов. Для этого были синтезированы две серии из 4 циклометаллированных комплексов родия(III) и иридия(III) с 2-фенилпиридином в качестве модельного C^N-лиганда и различными ароматическими β -дикетонами. Полученные соединения охарактеризованы ¹H ЯМР, масс-спектрометрией высокого разрешения и рентгеноструктурным анализом.

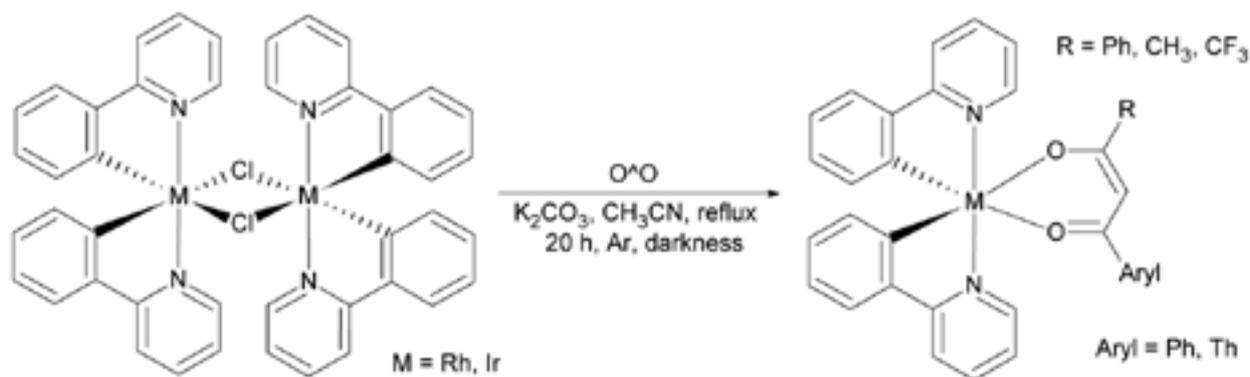


Схема 1. Синтез циклометаллированных комплексов.

Структурное исследование показало, что на кристаллическую упаковку замена металла не влияет, в отличие от координированного дикетоната. При помощи электронной спектроскопии поглощения и циклической вольтамперометрии были установлены зависимости положения длинноволновых полос в спектрах комплексов и ОВ-потенциалов от β -дикетонатного лиганда.

Благодарности - исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 17-73-10084).

e-mail: marina.kiseleva@chemistry.msu.ru



НЕОБЫЧНАЯ РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПЛАТИНЫ (II) С 6,6'-ДИФЕНИЛ-2,2'-БИПИРИДИНОВЫМИ ЛИГАНДАМИ

Д. Козина, Ю. Шакирова, В. Порсев

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, РФ

Фосфоресцирующие комплексы Pt(II) чрезвычайно привлекательны для ученых благодаря их потенциальному применению в биоимиджинге. Для этих целей комплексы должны быть стабильными, биосовместимыми и нетоксичными, а также иметь длину волны возбуждения и излучения в диапазоне, который отвечает прозрачности биологических тканей.

В ходе исследований были изучены комплексы платины (II) с NNC-циклометаллирующими лигандами на основе 6,6'-фенил-2,2'-бипиридиновых фрагментов, на периферии которого введены различные по донорно-акцепторной способности заместители. Чтобы улучшить свойства соединения была проведена попытка заместить хлоридный лиганд, занимающий четвертую координационную вакансию атома платины, на трифенилфосфин. Однако, в случае симметричных лигандов (с одинаковым заместителем в фенильном кольце), вместо замещения наблюдалась перекоординация NNC-лиганда из три- в монодентатное положение, а также присоединение двух молекул трифенилфосфина, четвертую вакансию занимал хлоридный лиганд (рис 1). Квантово-химический расчет свободной энергии Гиббса показал, что полученный продукт термодинамически более стабилен, чем желаемый.

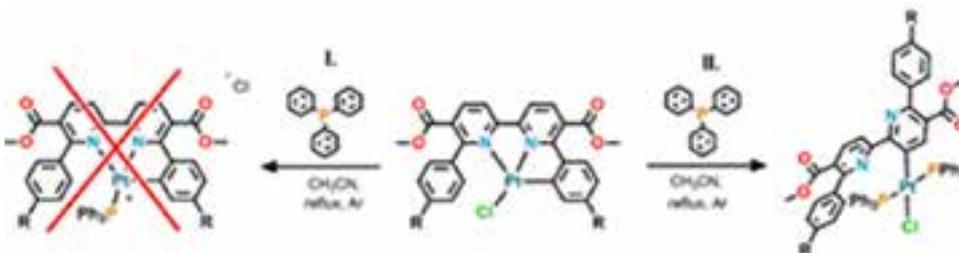


Рис 1. Ожидаемый (I) и наблюдаемый в эксперименте (II) пути реакции

Данные результаты подробно описаны ранее [1]. В настоящей работе рассмотрены новые комплексные соединения из этой серии, с несимметричными лигандами, проанализировано влияние заместителей в фенильных кольцах на ход реакции.

[1] D. O. Kozina, J. R. Shakirova, E. E. Galenko, V. V. Porsev, V. V. Gurzhiy, A. F. Khlebnikov and S. P. Tunik, *Eur. J. Inorg. Chem*, **2021**, 2, 117-125.

Благодарности - Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда (проект No 19-73-20055).

e-mail: kozina.d@yandex.ru



ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ И ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЛАНТАНИДОВ С 2,4-ДИХЛОРФЕНОКСИУКСУСНОЙ КИСЛОТОЙ

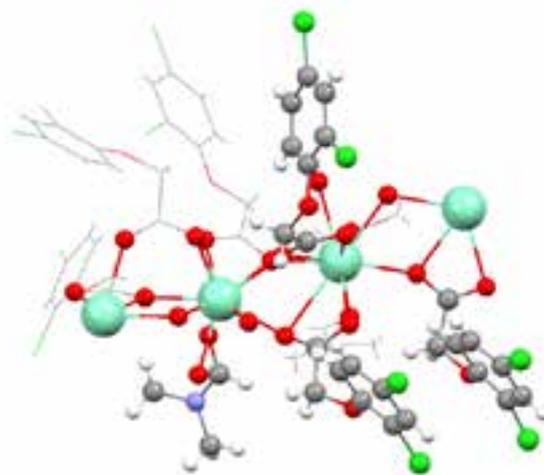
О.В. Конник^а, А.Н. Гусев^а, В.Ю.Бажин^а, В.Ф. Шульгин^а, М.А. Кискин^б

^аФГАОУ ВО Крымский федеральный университет имени В.И.Вернадского, Симферополь

^бИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва. РФ

В последнее время все большее внимание исследователей привлекает использование невалентных взаимодействий как метода управления физико-химическими характеристиками новых функциональных материалов. Если классические методы управления свойствами координационных соединений за счет изменения их состава и молекулярного строения довольно хорошо изучены для многих классов, то супрамолекулярный подход остается значительно менее исследованным.

Настоящий доклад посвящен обсуждению результатов исследования влияния невалентных взаимодействий (стэкинг-взаимодействие, водородные связи и пр.) на оптические и магнитные свойства координационных соединений некоторых лантанидов с 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислотой состава $\text{Ln}(\text{24D})_3 \cdot n\text{Solv}$ (где 24D – анион 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты, Solv – EtOH, DMF, H₂O). Для выделенных соединений исследованы состав, строение и физико-химические свойства методами РСА, РФА, ТГ-анализа, ИК-спектроскопии, магнитной восприимчивости и люминесцентной спектроскопии. По данным РСА комплексы имеют полимерное цепочечное строение.



Кристаллическая упаковка этанольных сольватов характеризуется внутри- и межмолекулярными стэкинг-взаимодействиями ароматических колец, в то время как для сольватов с DMF и H₂O стэкинг-взаимодействия не обнаруживаются.

Исследованы люминесцентные свойства комплексов европия и тербия. Показано, что 2,4-дихлорацетат-анион может эффективно сенсibilизировать ионную люминесценцию.

e-mail: o.v.konnik@yandex.ru



СТАТЬИ ПО ХИМИИ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА СТРАНИЦАХ ЖУРНАЛА «ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК. СЕРИЯ ХИМИЧЕСКАЯ» (RUSSIAN CHEMICAL BULLETIN)

Коннова Г.Н., Боганова Л.И.

ИОХ РАН, Москва, РФ

В докладе представлена информация об основных требованиях, которые журнал предъявляет к рукописям, а также рассмотрены перспективы развития журнала и возможности продвижения опубликованных статей с целью повышения наукометрических показателей российских авторов и научных организаций.

Журнал «Известия Академии наук. Серия химическая» основан в 1936 г. и с 1952 г. переводится на английский язык. В настоящее время издание английской версии журнала «*Russian Chemical Bulletin*» осуществляет издательство Springer and Business Media, Inc. Журнал выходит в печатном и электронном видах. Электронная русскоязычная версия доступна на сайте e-library (www.elibrary.ru, с 1966 г.), англоязычная – на сайте Springer (<https://link.springer.com/journal/11172>, с 1952 г.). Ежегодно публикуется не менее 350 статей из 130 российских и зарубежных научных центров. Журнал включен в список журналов ВАК, индексируется и реферировается ведущими реферативными журналами, в том числе Science Citation Index, SciSearch, Journal Citation Reports/Science Edition, SCOPUS, CAS, ChemWeb и другими научными базами данных. Импакт-фактор журнала составляет 1.062 за 2019 г. В редколлегию журнала и в международный редакционный совет входят всемирно известные ученые. Высокое качество статей достигается в результате тщательного отбора материала путем двойного рецензирования и научного редактирования при подготовке рукописи к публикации. Хорошо подготовленные статьи публикуются за 2-4 месяца.

В настоящее время одним из приоритетных направлений деятельности журнала является повышение наукометрических показателей авторов и российских научных организаций. В этой связи редколлегия журнала призывает авторов активно ссылаться на свои статьи, а также на статьи своих российских коллег, опубликованные в журналах (особенно российских) в течение последних двух лет, следующих за годом публикации, поскольку именно этот период оказывает наибольшее влияние на наукометрические показатели.

В журнале публикуются обзоры, аналитические и исследовательские статьи, а также краткие сообщения. Тематика журнала охватывает все направления химической науки и смежных областей, в том числе химию координационных соединений, металлокомплексный катализ, супрамолекулярную химию, химию материалов. Журнал выпускает специализированные номера, в частности по материалам конференций (см. выпуски по материалам 26-й и 27-й Чугаевских конференций № 8 2015 и № 7 2018). Редакция журнала приглашает участников XXVIII Чугаевской конференции принять участие в подготовке специализированного выпуска журнала, представив интересный материал, не опубликованный ранее и отражающий фундаментальные исследования в химии координационных соединений и междисциплинарных областях.

Рукописи следует направлять в редакцию журнала по адресу: incoming@ioc.ac.ru; тел. редакции: +7(499) 137-6997.

e-mail: izvan@ioc.ac.ru



СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ ПОЛИИОДИДОВ КОМПЛЕКСОВ ЛАНТАНА И НЕОДИМА

А.Д. Корнилов^а, Е.В. Савинкина^а, М.С. Григорьев^б

^а*Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова, РТУ МИРЭА,
Москва, РФ*

^б*Институт физической химии и электрохимии имени А. Н. Фрумкина, РАН,
Москва, РФ*

Особый интерес представляют безводные комплексы РЗЭ с кислород- и азот-донорными лигандами, которые предлагают использовать в гомогенном катализе, в качестве магнитных и оптических материалов, восстановителей в органическом синтезе, а также как прекурсоры для получения новых перспективных материалов [1]. Металлосодержащие полииодиды привлекают внимание исследователей благодаря огромному структурному разнообразию [2]. Ранее было показано, что в кристаллах $[\text{La}(\text{BU})_4]\text{Br}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Gd}(\text{BU})_4]\text{I}_3 \cdot \text{BU} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ присутствуют комплексные катионы состава $[\text{Ln}(\text{BU})_4]^{3+}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Gd}$) и некоординированные галогенид-ионы [3]. Наличие внешнесферных иодид-ионов делает возможным получение полииодидных соединений.

Цель данной работы – получение и изучение полииодидов комплексов лантана и неодима с биуретом.

Были синтезированы $[\text{La}(\text{BU})_4][\text{I}_3][\text{I}]_2$ и $[\text{Nd}(\text{BU})_4][\text{I}_3][\text{I}]_2$. Они были исследованы с помощью ИК- Фурье спектроскопии, РСА и химического анализа.

Кристаллы комплексных соединений содержат комплексные катионы $[\text{Ln}(\text{BU})_4]^{3+}$ и внешнесферные иодид- и пентаиодид-ионы. Координационный полиэдр центрального атома – искажённый додекаэдр. Комплексные катионы и изолированные иодид-ионы за счёт водородных связей $\text{N}-\text{H} \cdots \text{O}$ и $\text{N}-\text{H} \cdots \text{I}$ формируют трёхмерную решётку с квадратными каналами, в которых располагаются бесконечные цепочки из почти линейных пентаиодид-ионов. При этом слабые контакты между атомами иода в полииодидной цепи и комплексными катионами, обычно наблюдающиеся в полииодидных амидных комплексах, в данном случае отсутствуют.

Полученные полииодиды не содержат воды и могут быть использованы в качестве прекурсоров для синтеза производных РЗЭ с полезными свойствами.

[1] Mishra S. Anhydrous scandium, yttrium, lanthanide and actinide halide complexes with neutral oxygen and nitrogen donor ligands //Coordination Chemistry Reviews. – 2008. – Т. 252. – №. 18-20. – С. 1996-2025.

[2] Svensson P. H., Kloo L. Synthesis, structure, and bonding in polyiodide and metal iodide– iodine systems //Chemical Reviews. – 2003. – Т. 103. – №. 5. – С. 1649-1684.

[3] Аликберова, Л. Ю., Антоненко, Т. А., Альбов. О комплексных соединениях биурета с бромидом лантана и иодидом гадолиния //Тонкие химические технологии. – 2015. – Т. 10. – №. 1. – С. 66-71.

Благодарности – ЦКП ФМИ ИФХЭ РФН и ЦКП РТУ МИРЭА

e-mail: sashakornilov@bk.ru



МОНО- И БИЯДЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ МЕДИ(II) С 2-FUR И N-ДОНОРНЫМИ ЛИГАНДАМИ: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И БИОАКТИВНОСТЬ *IN VITRO* В ОТНОШЕНИИ *MYCOLICIBACTERIUM SMEGMATIS*

К.А. Кошенкова,¹ И.А. Луценко,² М.А. Кискин,² О.Б. Беккер,³ И.Л. Еременко²

¹Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, г. Москва

²Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, г. Москва

³Институт общей генетики им. Н.И. Вавилова РАН, г. Москва

В последнее время активно ведутся работы по исследованию биологической активности координационных соединений металлов в отношении различных патогенов – грибковых и бактериальных инфекций, малярии, туберкулеза, а также раковых клеток. Проблема туберкулеза остается второй после ВИЧ среди инфекционных заболеваний и все пути создания эффективных средств борьбы с *Mycobacterium tuberculosis* (МБТ, палочка Коха) блокируются благодаря его фенотипической гетерогенности, повышенной адаптивной способности, а также наличием системы генов природной лекарственной устойчивости, что обеспечивает патогену аномально высокую выживаемость в неблагоприятных условиях. Одним из путей решения данной проблемы является использование координационных молекул с новым механизмом действия. Комплексообразователем выступила медь, поскольку является незаменимым микроэлементом и выполняет множество жизненно важных функций в организме. В качестве перспективной органической молекулы была выбрана 2-фуранкарбоновая кислота, которая является основой ряда антибактериальных препаратов (фуразолидона, фурадонина, хинифурила и др.); для усиления биологической активности использовались дополнительные N-донорные лиганды (пиридин (py), 2,2'- и 4,4'-бипиридин (bpy), 1,10-фенантролин (phen), 4-фенилпиридин (phpy), 3-аминопиридин (NH₂py)).

Цель данного исследования заключалась в разработке способов получения комплексов меди(II) и определении биологической активности *in vitro* в отношении непатогенного штамма *Mycolicibacterium smegmatis*.

Был получен ряд комплексов состава [Cu₂(Fur)₄(L)_x] (L = H₂O, CH₃CN; x = 1, 2); [Cu(Fur)₂L(H₂O)] и [Cu₂(Fur)₄L₂] (L = py, bpy, phen, phpy, NH₂py). Все соединения выделены в виде монокристаллов, и их структура определена методом РСА [1, 2].

Анализ полученных структурных данных и результатов биологической активности *in vitro* против *M. smegmatis* для 10 комплексов показал, что 1,10-фенантролин в полученном моноядерном комплексе [Cu(Fur)₂(Phen)] обуславливает высокую биологическую активность (минимальная ингибирующая концентрация (МИК) = 2 мкг/диск), которая в 5 раз превышает эффективность рифампицина (МИК = 10 мкг/диск) и в 10 раз эффективность изониазида (МИК = 100 мкг/диск). Кроме того, данный комплекс, как и рифампицин – препарат первого ряда противотуберкулезных препаратов, проявляет бактерицидный эффект (зона ингибирования роста бактерий в первые сутки не зарастает). Напротив, пиридин в [Cu(Fur)₂(py)₂(H₂O)] практически полностью инактивирует биологическую активность комплекса (МИК = 153 мкг/диск).

[1] И.А. Луценко, Д.Е. Баравиков, М.А. Кискин и др., *Коорд. химия*, **2020**, *6*, 366-375.

[2] И.А. Луценко, М.А. Кискин, К.А. Кошенкова и др., *Известия Акад. наук (сер. хим.)*, **2021**, *3*, 463-467.

Благодарности – Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (Грант 20-13-00061).

e-mail: ksenia-18.11.99@mail.ru



СИНТЕЗ КОМПОЗИТОВ ПОЛИИМИДОВ С НАНОЧАСТИЦАМИ ДИОКСИДА ЦЕРИЯ, ФОРМИРУЕМЫХ IN SITU В ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЕ

Е. Краснопева, А. Марфичев, Е. Меленевская, А. Якиманский

Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, РФ

Введение в полиимидную матрицу наночастиц диоксида церия является перспективным подходом для повышения термостойкости полиимидов. При этом необходимо обеспечить равномерное распределения диоксида церия в полиимидной матрице. Одним из возможных подходов для решения этой задачи является введение комплексов Ce(III) в качестве прекурсоров наночастиц диоксида церия в растворы полиаминокислот (ПАК) с последующей термообработкой отлитых из этих растворов пленок, приводящей к превращению полиаминокислот в соответствующие полиимиды с одновременным формированием в пленке наночастиц диоксида церия. Для этого были использованы комплексы Ce(III) с фенантролином и 2,2'-дипиридином, которые вводили в раствор ПАК на основе 4,4'-(4,4'-изопропилидендифенокси)бис(фталевого ангидрида) и 4,4'-диаминодифенилового эфира.

К 1 г 10% раствора ПАК прибавляли 0,03 г комплекса Ce(III) и перемешивали при комнатной температуре в 24 ч. К полученной композиции, при перемешивании, добавили 0,12 г (0,25%) раствора KOH в N,N-диметилацетамиде. Отлитые на стекло композитные пленки ПАК с комплексом Ce(III) подвергали термообработке со ступенчатым подъемом температуры от 75 до 300°C.

Из представленных на рис. 1 рентгенограмм полученных полиимидных пленок видно наличие в них кристаллического CeO₂, по полуширине пиков которого можно оценить средний размер его наночастиц как 15 и 6 нм, в случае использования комплексов Ce(III) с фенантролином (Complex I) и 2,2'-дипиридином (Complex II), соответственно.

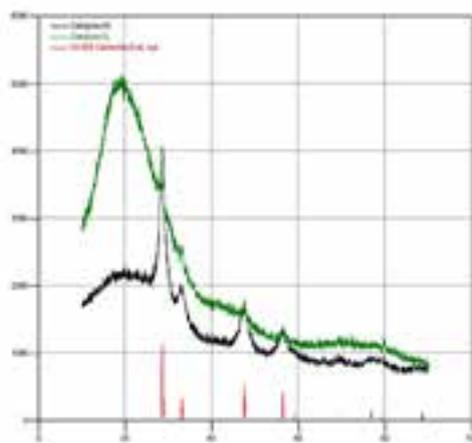


Рис. 1. Рентгенограммы полиимидных пленок, содержащих наночастицы кристаллического диоксида церия.

Таким образом, предложенный подход позволяет получить равномерно диспергированные наноразмерные частицы диоксида церия в полиимидной матрице.

e-mail: opeevea@gmail.com, yakimansky@yahoo.com



ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ МАРКЕРЫ НА ОСНОВЕ КОМПОЗИТОВ АНИЗОМЕТРИЧНЫХ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЛАНТАНОИДОВ(III) И ГИБРИДНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК

А. Крупин^a, Д. Сагдеев^a, Р. Шамилов^a, А. Князев^a, Ю. Галяметдинов^{a,b}

^aКазанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, РФ

^bКазанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского, Казань, РФ

Соединения лантаноидов нашли широкое применение в качестве маркеров и меток для защиты различного рода товаров, ценных бумаг и банкнот. Четко определенные монохроматические полосы излучения люминесценции соединений лантанидов дают возможность создания «отпечатков пальцев» (или штриховых кодов). Путем смешивания нескольких люминофоров в маркере появляется возможность создания уникальных «отпечатков пальцев» с высокой степенью защиты. В этом аспекте интересны соединения лантаноидов(III) и квантовые точки вследствие заметной разницы времени жизни люминесценции (на несколько порядков). Поэтому с помощью времязрешенной люминесценции становится возможным отличить пики, принадлежащие разным люминофорам.

В работе получены и исследованы люминесцентные смеси на основе анизометричного комплекса европия(III) (рис. 1) и гибридных КТ CdSe/CdS/ZnS.

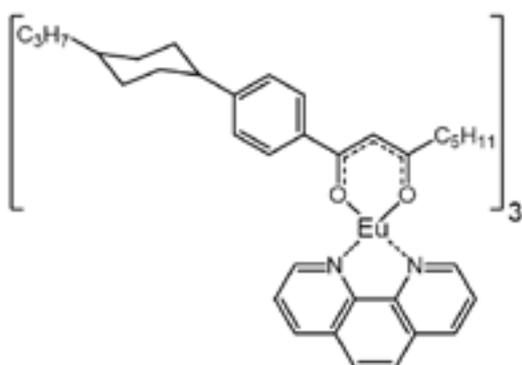


Рис. 1. Структура комплекса Eu(III)

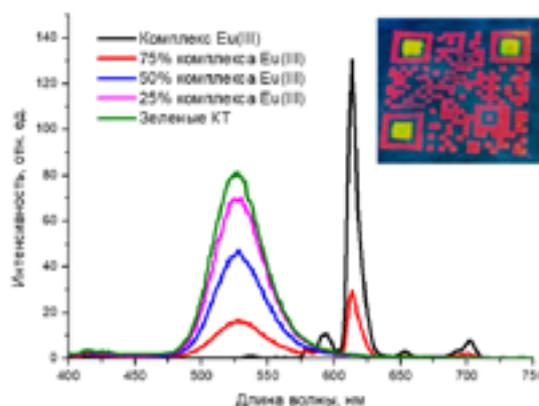


Рис. 2. Спектры люминесценции растворов композитов на основе комплекса Eu(III) с зелеными квантовыми точками CdSe/CdS/ZnS

При изменении содержания компонентов в смеси интенсивность их люминесценции меняется практически линейно (рис. 2). Это подтверждает отсутствие химического взаимодействия между люминофорами. Варьируя соотношения компонентов в материалах, можно целенаправленно изменять цвет излучения смеси. Время жизни люминесценции комплекса Eu(III) в пленке составляло 470 мкс. В свою очередь время жизни КТ было меньше на 2 порядка. Анизометричные соединения лантаноидов [1] благодаря особенностям строения (анизотропная форма, длинные углеводородные заместители на концах молекул) обладали хорошей растворимостью в органических растворителях, отсутствием кристаллизации при выпадении из раствора и хорошо смешивались с квантовыми точками. Поэтому люминесцентные маркеры на их основе являются универсальными и могут быть использованы для маркировки различных видов поверхностей.

[1] A. Knyazev, M. Karyakin, B. Heinrich, B. Donnio and Y. Galyametdinov, *Dyes and Pigments*, **2021**, 187, 109050.

Благодарности – Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №20-73-10091).

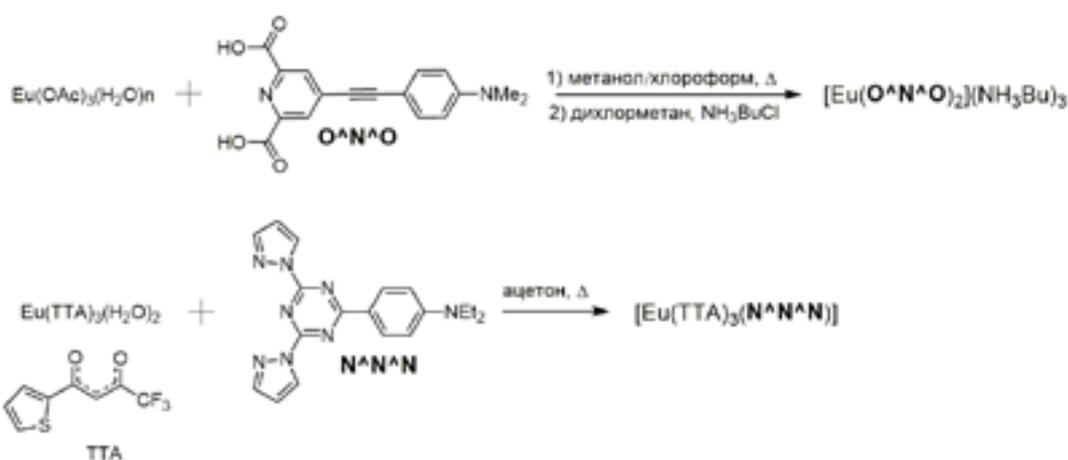
e-mail: krupin_91@mail.ru

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ТЕРМОМЕТРЫ НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСОВ ЕВРОПИЯ(III) ДЛЯ ЦЕЛЕЙ БИОИМИДЖИНГА

К.М. Кузнецов, Ю.Р. Шакирова, С.П. Туник

Институт Химии, Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, РФ

Люминесцентная нанотермометрия в последние годы начинает играть все большую роль как в академических, так и в прикладных биомедицинских исследованиях [1]. Среди многообразия систем для термометрии выделяются комплексы лантаноидов, в особенности, комплексы европия(III) за счет эмиссии в красной части спектра, высоких значений времен жизни, а также инертности по отношению ко многим факторам среды [2]. Вариации лигандного окружения этих соединений позволяют достичь высокой чувствительности соединений к температуре [3]. В нашей лаборатории ранее были получены молекулярные термометры на основе комплексов европия с возбуждением эмиссии излучением на длинах волн ≤ 360 нм, что выходит за пределы интервала приемлемого для биомедицинских, в частности, для изучения поведения клеточных культур с помощью люминесцентной микроскопии в варианте PLIM [4]. Для преодоления этой проблемы мы синтезировали комплексы европия с возбуждением эмиссии в более длинноволновой области ($\lambda_{\text{возб}} > 400$ нм) за счет введения в лигандное окружение сопряженных систем с переносом заряда с донорного фрагмента на акцепторные ароматические системы системы [5,6].



Полученные соединения европия(III) были охарактеризованы методами ЯМР, масс-спектрометрии. Были также исследованы их фотофизические свойства: спектры испускания, поглощения, возбуждения, рассчитаны квантовые выходы и времена жизни возбужденного состояния, а также зависимость времен жизни возбужденных состояний от температуры.

- [1] D.D. Frank, G.C. Jouandet, M. Gallio, etc. *Nature*, **2015**, *519* (7543), 358–361.
- [2] C.D.S. Brites, P.P. Lima, L.D. Carlos, etc. *Nanoscale*, **2012**, *4*(16), 4799.
- [3] D.A. Galico, I.O. Mazali, F.A. Sigoli, *New Journal of Chemistry*, **2018**, *42*, 18541.
- [4] J.R. Shakirova, V.A. Baigildin, S.P. Tunik, etc. *ACS Applied Polymer Materials*, **2019**, *2*, 537–547.
- [5] L.-M. Fu, X.-F. Wen, Y. Wang, etc. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2005**, *44*, 747–750.
- [6] A. Picot, A.D. Aléo, O. Maury, etc. *Journal of the American Chemical Society*, **2008**, *130*(5), 1532–1533.

Благодарности – Авторы выражают благодарность Российскому научному фонду, грант № 19-13-00132.

e-mail: KKuznetsovM@yandex.ru, KKuznetsovM@gmail.com



РЕАКЦИИ СОЧЕТАНИЯ, ПРОМОТИРОВАННЫЕ МЕТАЛЛЕНОМ НА ОСНОВЕ DPP-BIAN ЛИГАНДА

О.А. Кушнерова, В.А. Додонов, И.Л. Федюшкин

*Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук,
Нижний Новгород, РФ*

Аддукт $[(dpp-bian)Ga(CO_2)_2Ga(dpp-bian)][Na(DME)_2]_2$ ($dpp-bian = 1,2$ -бис[(2,6-диизопропилфенил)имино]аценафтен) был получен по реакции комплекса $[(dpp-bian)GaNa(DME)_2]$ с диоксидом углерода при комнатной температуре и атмосферном давлении (Рис. 1) [1].

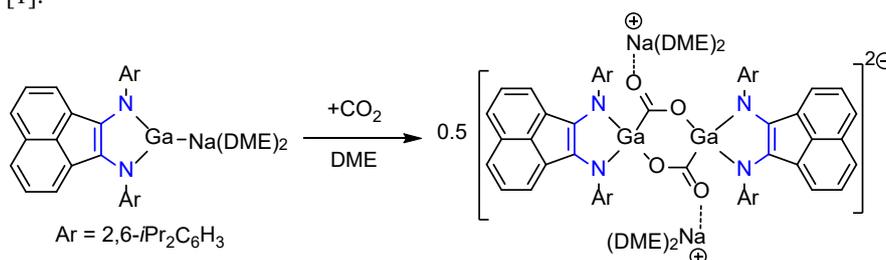


Рис. 1. Активация CO₂ комплексом $[(dpp-bian)GaNa(DME)_2]$.

Проведена модификация полученного аддукта действием изоцианатов, дифенилкетена, триметилсилилазида и триметилхлорсилана. Из реакций с изоцианатами и дифенилкетеном были выделены соответствующие галлиевые производные кетокислот и карбаматы.

Комплекс $[(dpp-bian)GaNa(DME)_2]$ активен не только в отношении диоксида углерода, но и широкого круга органических субстратов. При взаимодействии этого соединения с карбодиимидами были выделены продукты [2+2+1] циклоприсоединения – гуанидинатные и иминогуанидинатные производные галлия [2]. Галлиевые карбаматы, пинаколят и производное эфира дифенилуксусной кислоты могут быть получены по реакции комплекса $[(dpp-bian)GaNa(DME)_2]$ с изоцианатами, бензофеноном и дифенилкетеном.

[1] V. A. Dodonov, O. A. Kushnerova, E. V. Baranov, A. S. Novikov, I.L. Fedushkin, *Dalton Trans.*, **2021**, 10.1039/D1DT01199E

[2] V. A. Dodonov, L. Xiao, O. A. Kushnerova, E. V. Baranov, Y. Zhao, X.-J. Yang, I.L. Fedushkin, *Chem. Commun.*, **2020**, 56, 7475-7478

Благодарности – Работа выполнена при поддержке РФФ № 21-73-20153.

e-mail: kushnerova@iomc.ras.ru, dodonov@iomc.ras.ru

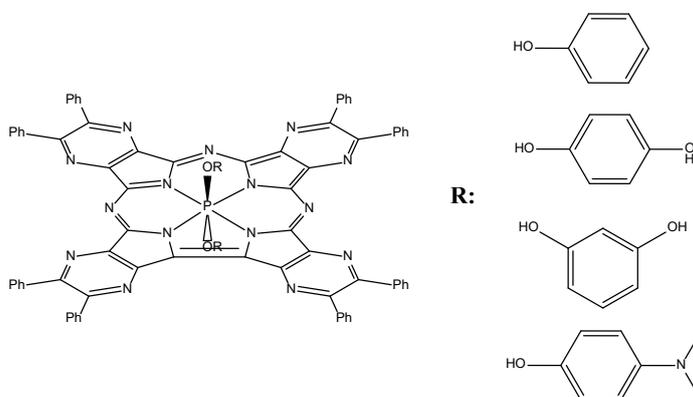


СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПИРАЗИН-АННЕЛИРОВАННЫХ КОРРОЛАЗИНОВ ФОСФОРА(V) С АКСИАЛЬНЫМИ ФЕНОЛЬНЫМИ ГРУППАМИ

Д.А. Лазовский, П.А. Стужин

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, РФ

Корролазины – аналоги тетраазопорфиринов, в которых отсутствует один мезо-атом азота. Сокращение порфиразинов до корролазинов легко происходит путем их реакции в пиридине с использованием галогенидов фосфора (III). Образующиеся комплексы корролазинов фосфора (V) обладают широким спектром уникальных особенностей. Прежде всего, они обладают интенсивным поглощением как в области 600-700нм, наследуя это свойство от порфиразинов, так и интенсивное поглощение в области 400-500нм, приобретая это свойство от сокращения макроцикла. Помимо этого, корролазины фосфора (V) обладают интенсивной флуоресценцией с высокими квантовыми выходами, а также высокой способностью к генерации синглетного кислорода[1].



Аксиальная модификация макрогетероциклических соединений позволяет тонко настраивать их свойства. Такая модификация позволяет изменять спектральные свойства соединения и придавать им сенсорные свойства. Например, присоединение фенолов к суб-фталоцианинам и их аналогам позволяет получить флуоресцентные сенсоры кислотности среды[2].

Данная работа посвящена синтезу, идентификации и исследованию спектральных свойств пиразин-аннелированных корролазинов фосфора (V), несущих в аксиальном положении арилоксигруппы. В ходе данной работы впервые полученные соединения этого типа были охарактеризованы с использованием «классического набора» спектральных методов органической химии. Были изучены спектральные свойства данных соединений, в частности показатели светопоглощения и флуоресценции. Также было проведено квантово-химическое моделирование данных систем.

[1] X. Zhang, *Coord. Chem. Rev.*, **2015**, 285, 52-64.

[2] I. Skvortsov, P. Zimcik, P. Stuzhin, V. Novakova, *Dalton Trans.*, **2020**, 49, 11090-11098.

Благодарности – Работа выполнена при поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований № 20-53-26004.

e-mail: lazolvo@mail.ru, stuzhin@isuct.ru



АМИДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ КАЛЬЦИЯ, ИТТЕРБИЯ(II) И САМАРИЯ(II) С ННС ЛИГАНДАМИ – ЭФФЕКТИВНЫЕ ПРЕДКАТАЛИЗАТОРЫ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ГИДРОФОСФИНИРОВАНИЯ

И. Лапшин^a, А. Трифонов^{a,b}

^aИнститут металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН,
Нижний Новгород, РФ

^bИнститут элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН,
Москва, РФ

Присоединение фосфинов к кратным связям С–С является удобным и атом-экономным методом получения широкого спектра фосфорорганических соединений. Наиболее перспективным направлением осуществления данных превращений является металлокомплексный катализ, который обеспечивает возможность контроля селективности гидрофосфинирования. В ходе работы была синтезирована и исследована на предмет каталитической активности в реакциях межмолекулярного гидрофосфинирования серия амидных комплексов кальция и двухвалентных иттербия и самария, содержащих N-гетероциклические карбеновые лиганды. Полученные комплексы позволяют проводить присоединение различных замещённых фосфинов по кратным связям алкенов и алкинов с высокой хемо- и региоселективностью. Применение PH_3 в качестве фосфинового субстрата позволило значительно расширить синтетические возможности реакции межмолекулярного гидрофосфинирования [1]. Была продемонстрирована возможность селективного последовательного алкилирования фосфина различными *para*-замещёнными стиrolами и 1,4-дивинилбензолом и получена серия новых несимметричных вторичных и третичных фосфинов (Схема 1).

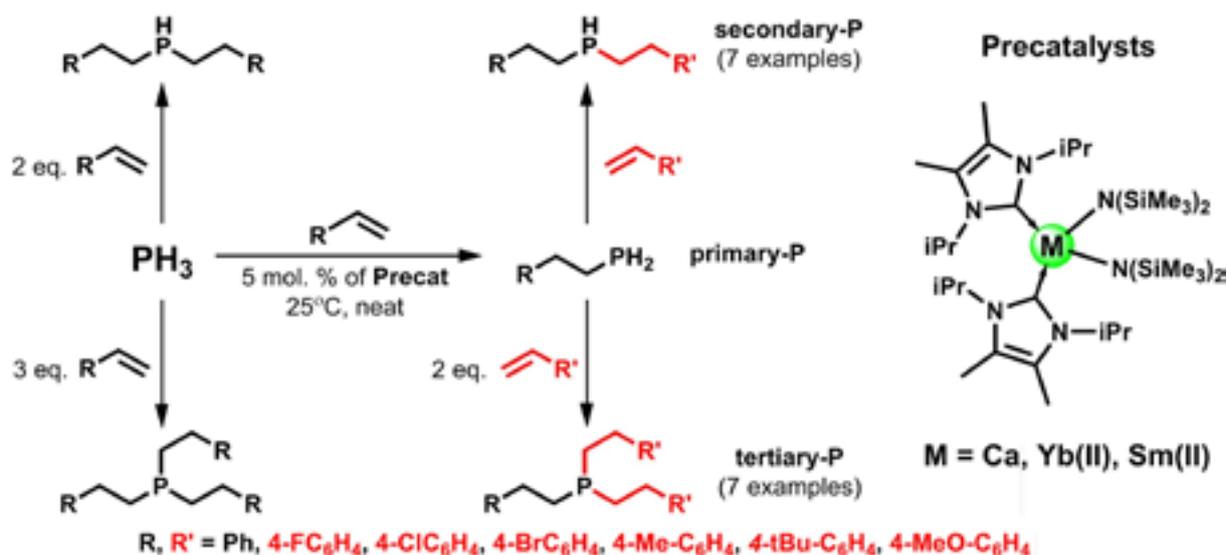


Схема 1. Синтетические возможности реакции алкилирования PH_3 , катализируемой амидными комплексами Ca, Yb(II), Sm(II) с координированными ННС-лигандами.

[1] I. Lapshin, I. Basalov, K. Lyssenko, A. Cherkasov and A. Trifonov, *Chem. Eur. J.*, **2019**, 25, 459-463.

Благодарности - Работа выполнена при поддержке РФФ (Проект №17-73-20262-П)

e-mail: student.unn@gmail.com

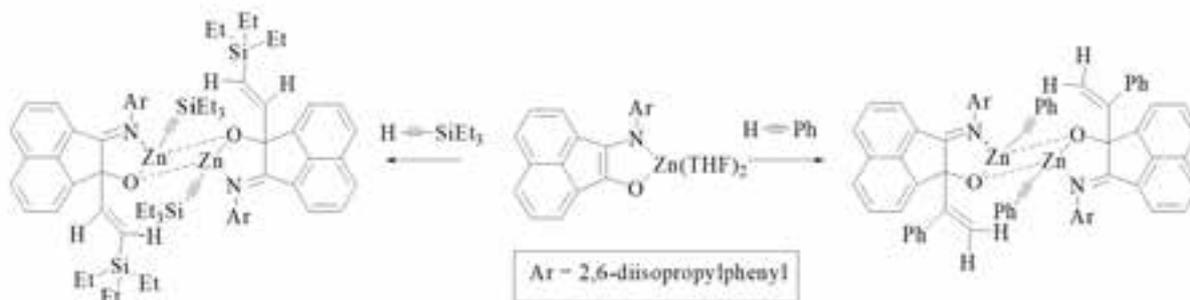


РЕАКЦИИ ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ МЕТОЛЛОКОМПЛЕКСОВ НА ОСНОВЕ МОНОИМИНОАЦЕНАФТЕНОВЫХ ЛИГАНДОВ

А.Н. Лукоянов, С.Ю. Кетков

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт металлоорганической химии
им. Г.А. Разуваева Российской академии наук, Нижний Новгород, РФ.

Моноиминоаценафтеноны (R-MIAN) проявляют себя как активные лиганды в координационной химии, образуя комплексы металлов как в нейтральной [1] так и в восстановленной форме. [2,3] Нами было показано, что комплексы с дианионом R-MIAN способны присоединять ацетилены, с образованием циклоаддуктов. Такие примеры циклоприсоединения уже выделены для комплексов алюминия, галлия, цинка, кобальта и европия. При наличии активного протона в молекуле ацетилена некоторые из продуктов претерпевают дальнейший протонолиз связи металл-углерод, что приводит к образованию соответствующих ацетиленидов с сохранением связи металла с лигандом (см. Схему).



Порядок присоединения зависит от стерических факторов, что было установлено для комплексов цинка.

[1] D. A. Razborov, A. N. Lukoyanov, V. M. Makarov, M. A. Samsonov, I. L. Fedushkin, *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.*, **2015**, 64(10), 2377–2385.

[2] D. A. Razborov, A. N. Lukoyanov, E. V. Baranov and I. L. Fedushkin, *Dalton Trans.*, **2015**, 44, 20532–20541.

[3] A. N. Lukoyanov, E. A. Ulivanova, D. A. Razborov, V. V. Khrizanforova, Y. H. Budnikova, S. G. Makarov, R. V. Rummyantsev, S. Y. Ketkov, I. L. Fedushkin, *Chem. Eur. J.*, **2019**, 25, 3858 – 3866.

Благодарности - Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ проект № 20-03-00659

e-mail: anton@iomc.ras.ru, anton_lukoyanov@mail.ru



СИНТЕЗ СЕРИИ N[^]C[^]N ЛИГАНДОВ И КОМПЛЕКСОВ Pt(II) И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ ФОТОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

Е. Лунёва, А. Соломатина, Д. Козина

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, РФ

Внутриклеточный pH играет ключевую роль в клеточной пролиферации, апоптозе и других процессах. Как известно, pH внутри здоровых клеток = 7,2, а при образовании раковых растёт. Раннее обнаружение злокачественных опухолей открывает большие перспективы для их контроля и предотвращения. Поэтому применение триплетных люминофоров, комплексов переходных металлов, которые обладают большим Стоксовым сдвигом, и ввиду этого могут нивелировать влияние автофлуоресценции, крайне перспективно [1].

Была получена серия N[^]C[^]N-пинцерных лигандов на основе дифенантроимидазоил бензола, синтез которого проводился из фенантро-9,10-диона и изофталевого альдегида, а также комплексы Pt(II) с ними. Структура соответствующих хлоридных комплексов представлена на рисунке 1. Состав и структура полученных соединений была установлена методами: ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрии и рентгеноструктурным анализом.

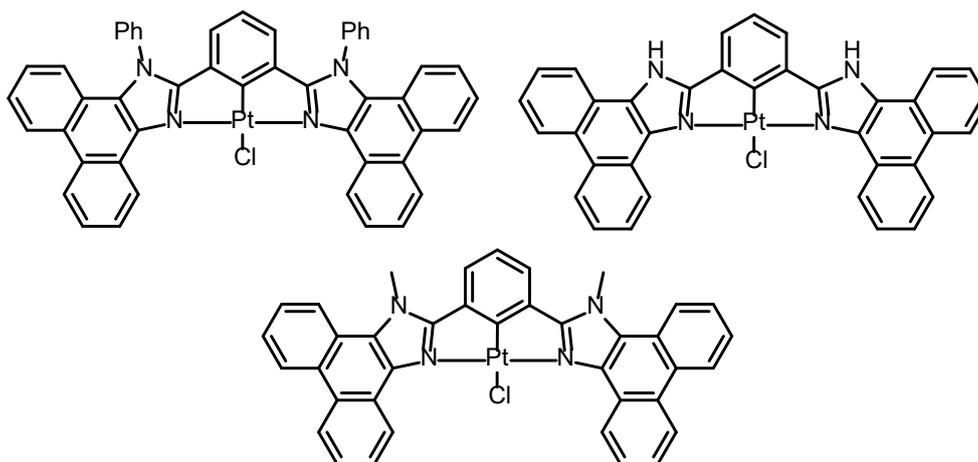


Рисунок 1 – Структуры целевых соединений

Фотофизические свойства полученных лигандов и комплексов были тщательно изучены в твёрдой фазе и в растворе дихлорметана: измерены спектры поглощения, эмиссии, определены квантовые выходы люминесценции и времена жизни возбуждённого состояния. Природа возбуждённого состояния в комплексах была установлена с использованием квантово-химических расчётов методом DFT.

[1] Solomatina A. I. Luminescent organic dyes containing a phenanthro [9, 10-D] imidazole core and [Ir(N[^]C)(N[^]N)]⁺ complexes based on the cyclometalating and diimine ligands of this type / A. I. Solomatina, K. M. Kuznetsov, V. V. Gurzhiy, V. V. Pavlovskiy, V. V. Porsev, R. A. Evarestov, S. P. Tunik // Dalton Transactions. – 2020 – Vol. 49. – №. 20. – P. 6751-6763.

Благодарности - работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации МК-1953.2021.1.3, с использованием оборудования ресурсных центров Научного парка СПбГУ: «Методы анализа состава вещества», «Рентгенодифракционные методы исследования», «Магнитно-резонансные методы исследования».

e-mail: yevgeniyalunyova@gmail.com, nastisol@gmail.com, kozina.d@yandex.ru

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ФТОРОАНТИМОНАТА(III) $(C_2H_6NO_2)SbF_4$

Н.В. Макаренко, Л.А. Земнухова, В.Я. Кавун

Институт химии ДВО РАН, Владивосток, РФ

Одной из актуальных задач координационной химии является поиск новых соединений для создания материалов с практическими физико-химическими свойствами. Аминокислоты и их фторокомплексные соединения проявляют полупроводниковые (сегнето- и пьезоэлектрики) свойства и могут быть использованы в биомедицинских целях (биосенсоры, биохимические микрочипы и т.д.) [1-4].

Фторокомплексное соединение $(C_2H_6NO_2)SbF_4$ (I) синтезировали из водного раствора глицина и фторида сурьмы(III) (соотношение компонентов 0.5:1) в присутствии HF (pH = 1). Индивидуальность полученного соединения устанавливали методами химического: (найденно Sb, %: 44.67; $(C_2H_6NO_2)SbF_4$ для вычислено Sb, %: 44.47), рентгенофазового анализов (РФА).

Кристаллы комплекса $(C_2H_6NO_2)SbF_4$ относятся к моноклинной сингонии. Структура образована из катионов глициния $NH_3CH_2COOH^+$ и анионов SbF_4^- , объединенных между собой силами электростатического взаимодействия и водородными связями N-H...F и O-H...F в трехмерный каркас (рис. 1). Координационным полиэдром атома Sb является тригональная бипирамида SbF_4E .

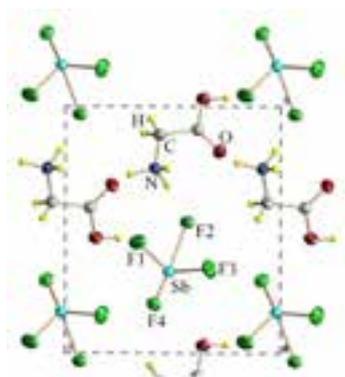


Рис. 1. Проекция структуры I вдоль оси

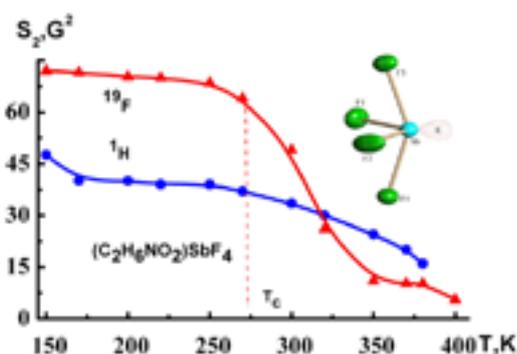


Рис. 2. Температурная зависимость второго момента спектров ЯМР структуры I

Анализ спектров ЯМР 1H , ^{19}F (рис. 2) показал, что развитие ионных движений в структуре комплекса проходит следующим образом: «жесткая» решетка (ниже 270 K) → анизотропные реориентации полиэдров (270–300 K) → изотропные реориентации полиэдров SbF_4E + быстрый обмен между лигандами фторидной подрешетки (300–350 K) → диффузия части ионов фтора + изотропные реориентации полиэдров SbF_4E + межлигандный обмен в полиэдрах SbF_4E (350–400 K).

Согласно данным ДСК, комплексное соединение $(C_2H_6NO_2)SbF_4$ стабильно до температуры 397 K, выше которой происходит необратимый фазовый переход (ФП) (максимум эндоэффекта 415 K) в рентгеноаморфное состояние. После ФП величина σ возрастет на два порядка, достигая значения $\approx 2.15 \times 10^{-5}$ См/см при 403 K.

- [1] A.S. Nuraeva, D.S. Vasileva and S.G. Vasilev, *Ferroelectrics*, **2016**, 496, 1–9.
 [2] S. Horiuchi, Y. Tokura, *Nature Materials*, **2008**, 7, 357–366.
 [3] V.Ya. Kavun, N.A. Didenko, N.V. Makarenko, *Russ. J. Inorg. Chem*, **2012**, 57, 1262–1266.
 [4] N.V. Makarenko, V.Ya. Kavun, A.A. Udovenko, *J. Fluor. Chem*, **2018**, 213, 56–60.



ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОДЛИННОСТИ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ВЕЩЕСТВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ХРОМОГЕННОЙ РЕАКЦИИ АЗОСОЧЕТАНИЯ И ПОСЛЕДУЮЩЕГО КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ

В. Островская^а, Д. Марченко^б

^а25 Государственный научно-исследовательский институт химмотологии Министерства обороны Российской Федерации, Москва, РФ

^бРГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, Москва, РФ

Фотометрическое определение подлинности и качества лекарственных веществ (ЛВ), содержащих гидроксид- или амидо-арилгруппы, проводят с использованием хромогенной реакции их азосочетания с диазоарилсоединениями [1]. Ограниченная спектральная селективность метода затрудняет прямое определение ЛВ в их смеси. Возможности повышения селективности метода открываются при использовании темплейтной реакции азосочетания с бидентатным диазоарилсоединением и ионом металла, с образованием координационного соединения из возникающего хелатирующего полидентатного азосоединения. При использовании хромогенной индикаторной полосы на основе бидентатной 2-гидрокси-4-нитрозо-4-{2'-[5''-(2-диазо-5-нитрофенил)-1'',5''-диоксапентил]-4'-нитрофенил}-4-азабутилцеллюлозы 4-толилсульфата [2], увеличивается вариативность возможностей хелатообразования за счет образования азокрасителей с различными типами координационной полости (КП) и с различными металлами (таблица). Максимумы спектров светопоглощения (λ_{\max}) комплексов ряда азопродуктов лево-допа, пиридоксина, фолиевой кислоты с металлами находятся в области 560–570 нм, батохромно сдвинуты более, чем на 100 нм, по отношению к λ_{\max} азопродуктов, что делает возможным прямое фотометрическое определение ЛВ.

Таблица. Характеристики продуктов двухступенчатых реакций ЛВ

ЛВ	Азопродукт ЛВ		Цвет* координационного азопродукта				
	Тип КП	Цвет	Ag(I)	Au(III)	Cu(II)	Ni(II)	Fe(III)
Адреналин	[N ₂ O ₃]	С-О	-	-	К	-	-
Доксициклин	[NO ₃]	Ж-О	-	-	-	-	С-К
Лево-Допа**	[N ₂ O]	О	Ч	-	-	-	-
Норадреналин	[N ₂ O ₃]	С-О	-	С-К	-	-	-
Пиридоксин	[N ₂ O ₂]	Кр-О	-	-	Сине-Ф	-	-
Витамин В ₉ ***	[N ₃ O ₃]	О	-	-	-	С-К	-

*С – светло; О – оранжевый, Кр – красный; Ж – желтый; Ф – фиолетовый; К – коричневый, Ч – черный. **L-3-(3,4-дигидроксифенил)аланин гидрохлорид. ***Фолиевая кислота.

Таким образом, предложен прием повышения селективности тест-определения близких по характеристикам лекарственных веществ путем координации образующегося хелатирующего полидентатного твердофазного реагента.

[1] D.G. Watson. *Pharmaceutical analysis*, 3 ed. London–N.Y., 2012.

[2] В.М. Островская, Л.К. Шпигун., Я.В. Шушеначев, *Пат. 2680391 РФ. 2019.* // Б.И. 2019. №. 5.

e-mail: ostrigic@mail.ru, dmitrismailr@mail.ru

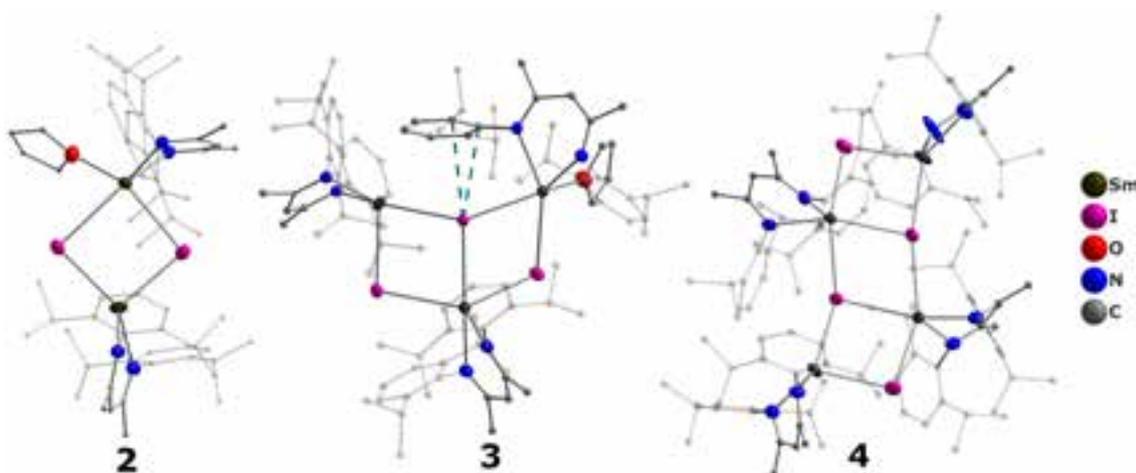


ОЛИГОМЕРИЗАЦИЯ И ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ИОДО-В-ДИКЕТИМИНАТНОГО КОМПЛЕКСА САМАРИЯ(II)

О.А. Миронова, Т.С. Сухих, С.Н. Конченко, Н.А. Пушкаревский

Институт Неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, РФ

Молекулярные галогенидные комплексы лантаноидов используются в качестве исходных веществ в синтезе лантаноид-органических соединений по реакциям ионного обмена и восстановления. Знание их точной структуры важно как для контроля стехиометрии реакций, так и для понимания реакционной способности. Многочисленные исследования показали, что молекулярная структура галогенидных комплексов лантаноидов сильно зависит от донорного растворителя, используемого в синтезе. Так, координация малых донорных молекул, таких как тетрагидрофуран (ТГФ, thf) или CH_3CN , приводит преимущественно к моноядерным продуктам. В среде некоординирующего растворителя или в результате потери донора при хранении часто образуются би- и полиядерные комплексы.



Мы исследовали полиядерные β -дикетиминатные комплексы двухвалентного самария, которые могут использоваться как многоэлектронные восстанавливающие агенты. В некоторых случаях восстановление сопровождается нежелательным раскрытием кольца ТГФ; чтобы это предотвратить, мы изучили возможность получения десольватированных комплексов. Последовательное удаление координированного ТГФ из известного ранее [1] комплекса $[\text{Sm}(\text{Nacnac})\text{I}(\text{thf})_2]$ (**1**, $\text{Nacnac} = [\text{CH}\{\text{CMe}(\text{NDipp})\}_2]$, $\text{Dipp} = 2,6$ -диизопропилфенил) приводит к образованию би- (**2**), трёх- (**3**) и четырёхъядерного (**4**) комплексов. Трёхъядерный комплекс проявляет себя как восстановитель по отношению к ${}^{\text{IV}}\text{V}_3\text{P}_7\text{Te}$, приводя к продукту состава $[\{\text{Sm}(\text{Nacnac})\text{I}\}_3(\mu_2\text{-Te}_2)(\text{thf})]$, содержащему редкий дителлуридный мостик, а в результате окисления четырёхъядерного комплекса иодом образуется два продукта — комплекс $\text{Sm}^{3+} [\{\text{Sm}^{\text{III}}(\text{Nacnac})\text{I}_2\}_2]$ и гетеровалентный комплекс $\text{Sm}^{2+/3+} [\{\text{Sm}(\text{Nacnac})\text{I}\}_4(\mu_4\text{-I})]$. В докладе обсуждаются структурные особенности полученных комплексов и вероятные маршруты протекающих реакций.

[1] О.А. Миронова, Т.С. Сухих, С.Н. Конченко и Н.А. Пушкаревский, *Коорд. химия.*, **2020**, 46, 4, 241–250.

Благодарности - Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 19-03-00568.

e-mail: mironova@niic.nsc.ru, nikolay@niic.nsc.ru



КАРБОКСИЛАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ – СИНТЕТИЧЕСКИЕ И СТРУКТУРНЫЕ АСПЕКТЫ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ

А.А. Мишенина^a, И.А. Луценко^b, М.А. Кискин^b, И.Л. Еременко^b

^aНИУ ВШЭ, г. Москва

^bИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, г. Москва

Координационные соединения на основе лантаноидов в последнее десятилетие находятся в активной фазе своего изучения, поскольку имеют достаточно широкий круг их практического применения, например: хемосенсоры в аналитической химии (обнаружение органических и неорганических компонентов – аналитов); создание органических светодиодов (OLED); в медицине в качестве фосфоресцентных меток для иммуноанализа (обладают высокой монохроматичностью излучения), в магнитно-резонансной томографии (МРТ) и т.д. Данные свойства достигаются путем направленного дизайна за счет введения лигандов, содержащих целевые функциональные группы (ароматические заместители, хелатирующие фрагменты и т.д.). В представляемой работе получены гомометаллические комплексы Yb, Gd и Eu с анионами пентафторбензойной (pfbenz) кислоты $[Ln(pfbenz)_2(OAc)(MeOH)]_n \cdot nMeOH$ (Ln = Gd (**1**), Yb (**2**)), $[Eu_2(pfbenz)_6(MeOH)_4]$ (**3**), а также гетероядерные пивалатные $\{Fe^{III}-Eu^{III}\}$ соединения молекулярного $[Fe_3Eu_2(O)(OH)_2(Piv)_{11}(HPiv)(1,10-phen)]$ (**4**) и полимерного $[Fe_6Eu_2K_2(O)_4(OH)_3(Piv)_{15}]_n$ (**5**) строения (рис. 1).

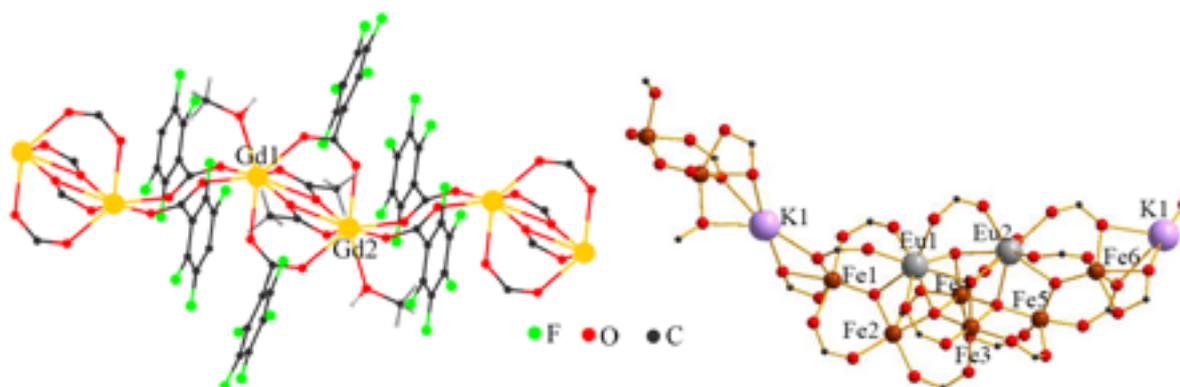


Рис. 1 – Молекулярные структуры комплексов **1** и **5** (Bu-фрагменты удалены).

Полученные комплексы были охарактеризованы методами ИК-спектроскопии, элементного анализа, а структура расшифрована РСА. Фазовая чистота подтверждена данными РФА. Термическое поведение соединений, исследованное методом синхронного термического анализа (СТА), показал термостабильность **4** до 140 °С, тогда как для **1** первые признаки разложения наблюдаются уже при температуре 93 °С.

Благодарности - Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (Грант 20-13-00061).

e-mail: annamishenina@yandex.ru



СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЦИКЛОМЕТАЛЛИРОВАННЫХ КОМПЛЕКСОВ РУТЕНИЯ (II) С 4,4'-ДИКАРБОКСИ-2,2'-БИПИРИДИНОМ И РАЗЛИЧНЫМИ 1-ФЕНИЛ-2-АРИЛБЕНЗИМИДАЗОЛАМИ

С.А. Мишурицкий^a, М.А. Лаврова^a, С.И. Беззубов^b, В.Д. Долженко^a

^aМГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, РФ

^bИОНХ РАН, Москва, РФ

В 1991 году Брайан О'Реган и Михаэль Гретцель продемонстрировали сенсibilизированную красителем солнечную ячейку (DSSC) с эффективностью более 7%. Краситель является определяющей частью ячейки. Красители на основе комплексов рутения (II) на данный момент показывают рекордные значения эффективности работы ячейки. В состав красителя входят два типа лигандов: якорные, обеспечивающие связь с поверхностью полупроводника, и донорные лиганды, являющиеся донорами электронной плотности. В стандартных красителях в качестве донорных лигандов использованы лабильные изотиоцианатные группы, в связи с чем краситель не способен выдержать большое число циклов работы ячейки. Увеличить устойчивость комплексов можно с помощью введения в структуру комплекса пятичленного металлацикла с ковалентной связью металл-углерод. Замена лабильного лиганда на 1-фенил-2-арилбензимидазол позволяет не только сделать комплексы инертнее, но и влиять на оптические и электрохимические свойства комплексов за счёт введения различных заместителей в арильный фрагмент бензимидазола. В связи с этим целью нашей работы является синтез и исследование новых циклометаллированных комплексов рутения (II) с 4,4'-дикарбокси-2,2'-бипиридином и различными 1-фенил-2-арилбензимидазолами.

В ходе работы синтезированы и исследованы комплексы рутения (II) состава $Ru(dmdcbp)_2(L-X)PF_6$, где X - различные заместители в арильном фрагменте бензимидазола (-H, -Cl, -F, -NMe₂, -NO₂, -CN, -CH₃, -CF₃, -OMe). Синтез включает в себя две стадии. На первой стадии проводили циклометаллирование. Навески $[Ru(p-cymene)Cl]_2Cl_2$, лиганда, KOH, KPF₆, взятые в мольном соотношении 1:2:2:4 соответственно растворяли в безводном ацетонитриле, тщательно аргонировали и термостатировали. На второй стадии синтеза вводили диметилловый эфир 4,4'-дикарбокси-2,2'-бипиридина. Продукт первой стадии и эфир в мольном соотношении 1:2 растворяли в метаноле и кипятили с обратным холодильником в атмосфере аргона. Продукты обеих стадий были очищены методом колоночной хроматографии, составы подтверждены с помощью ЯМР и масс-спектрометрии.

Оптические свойства комплексов изучены с помощью электронной спектроскопии поглощения и люминесцентной спектроскопии. Показано, что при увеличении донорности заместителя линия поглощения сдвигается в более длинноволновую область. Положение максимума полосы испускания немонотонно зависит от донорности заместителя. ОВП пары Ru^{3+}/Ru^{2+} , определённый из данных циклической вольтамперометрии, уменьшается с увеличением донорности лиганда.

Благодарности - Работа выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда, проект № 19-73-00351.

e-mail: santuramiro@gmail.com



РЕДОКС-СВОЙСТВА МОНОЯДЕРНЫХ ДИКАРБОНИЛЬНЫХ И КАРБОНИЛФОСФИНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ РОДИЯ (I) С О,О- И О,N-БИДЕНТАТНЫМИ ЛИГАНДАМИ

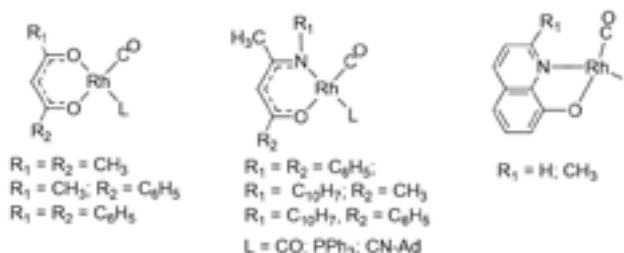
Неделина Т.С.^a, Бурмакина Г.В.^a, Чудин О.С.^a, Зимонин Д.В.^{a,b}, Верпекин В.В.^a

^aИнститут химии и химической технологии СО РАН, ФИЦ КНЦ СО РАН, РФ

^bСибирский федеральный университет, РФ

Интерес к координационной химии соединений родия связан с широкими возможностями их применения в различных каталитических процессах, особенностью которых является изменение степени окисления атома родия в активных интермедиатах [1-2]. В связи с этим много внимания уделяется электрохимии этих соединений. Окисление β-дикетонатных комплексов родия (I) хорошо описано в литературе [3]. Однако, восстановление этих комплексов, а также редокс-свойства бидентатных β-енаминонных и оксихинолинатных комплексов родия с различными терминальными лигандами практически не изучены.

С использованием электрохимических методов (полярографии на ртутном капельном электроде и циклической вольтамперометрии на платиновом и стеклоуглеродном электродах) изучены редокс-свойства новых и известных дикарбонильных, карбонилфосфиновых и карбониладамантилизоцианидных комплексов родия (I) с хелатными β-дикетонатными, оксихинолинатными и β-енаминонными лигандами.



Установлено, что окисление комплексов родия (I), содержащих β-дикетонатные и оксихинолинатные лиганды, протекает с образованием соединений родия (III) в одну двухэлектронную стадию, а β-енаминонных комплексов - в две одноэлектронные стадии. Одноэлектронное восстановление изученных комплексов родия (I) приводит к образованию неустойчивого анион-радикала, который в дальнейшем распадается с образованием родия (0) и соответствующих анионов β-дикетонов, оксихинолинов или β-енаминов, а также нейтральных лигандов (трифенилфосфина, карбонила или адамантилизоцианида).

[1] N.S.L. Tan, A.B. Lowe, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2020**, 59, 5008-502.

[2] S. Rej., N. Chatani, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2019**, 58, 8304-8329.

[3] D. Lamprecht, G.J. Lamprecht, *Inorg. Chem. Acta*, **2000**, 309, 72-76.

Благодарности – Участие в конференции проведено при поддержке Краевого государственного автономного учреждения «Красноярский краевой фонд поддержки научной и научно-технической деятельности»

e-mail: tanyanelina@mail.ru, bgv@akadem.ru, oschudin@mail.ru, zimoinind89@mail.ru, vvv@sany-ok.ru

СИНТЕЗ И СТРУКТУРНАЯ ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ КАРБОКСИЛАТОВ ТЕТРАПИРИДИНПЛАТИНЫ (II)

М. Нестеренко^a, А. Корнев^b, И. Якушев^c

^aРоссийский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, РФ

^bИнститут проблем химической физики РАН, г. Черноголовка, РФ

^cИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, РФ

Изучение методов синтеза координационных соединений платины и их свойств – интенсивно развивающееся направление в химии ввиду практического интереса к их каталитическим и медицинским применениям [1]. Исследования свойств широкого круга таких соединений показало [2], что введение в структуру соединения карбоксилатных групп ведет к улучшению ряда его характеристик, например увеличения растворимости в воде или снижения общей токсичности.

Одним из возможных подходов к синтезу подобных веществ является получение в качестве промежуточных соединений моноядерных катионно-анионных комплексов платины(II) из доступного тетрахлороплатинита калия $K_2[PtCl_4]$. С помощью реакций осаждения *cis*- $[PtPy_2]Cl_2$ и вытеснения хлора лигандами пиридина с последующим обменом анионов хлора на карбоксилат-анионы синтезированы и структурно охарактеризованы новые платиновые комплексы – ацетатный $[PtPy_4](OAc)_2 \times 6H_2O$ и трифторацетатный $[PtPy_4](OOCF_3)_2 \times 2H_2O$ (Рис. 1), а пивалатный $[PtPy_4](Piv)_2 \times 4HPiv$ и биметаллический $[PtPy_4](FeCOO)(OOCCH_3) \times 6H_2O$ получены исходя из ацетатного.

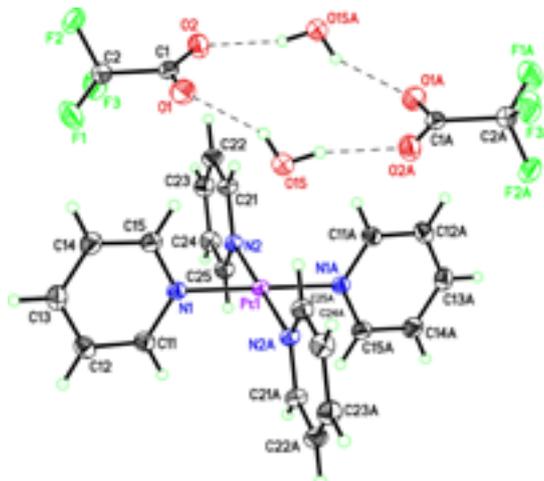


Рис. 1. Молекулярная структура комплекса трифторацетата тетрапиридинплатины(II).

Структуры полученных соединений установлены с помощью РСА в ЦКП ФМИМ ИОНХ РАН и на станции «Белок» Курчатовского центра синхротронного излучения в Национальном исследовательском центре «Курчатовский институт» [3]. В дальнейшем синтезированные комплексы будут использоваться в качестве прекурсоров моноядерных соединений платины(II) с потенциальной цитотоксической активностью.

[1] Rosenberg, B., Vancamp, L., Trosko, J. E., & Mansour, V. H., *Nature*. **1969**. V. 222. N. 5191. P. 385-386

[2] Yaru Li, Ziru Sun, Yujun Cui, Heming Zhang, Shunjie Zhang, Xinyu Wang, Shengnan Liu, Qingzhi Gao, *Bioorganic Chemistry*, Volume 107, February **2021**, 104636.

[3] Svetogorov R. D., Dorovatovskii P. V., Lazarenko V. A., *Cryst. Res. Technol.* **2020**. V. 55. P. 1900184

Благодарности – Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 18-73-10206).

e-mail: alena.gavement@gmail.com, cs68@mail.ru



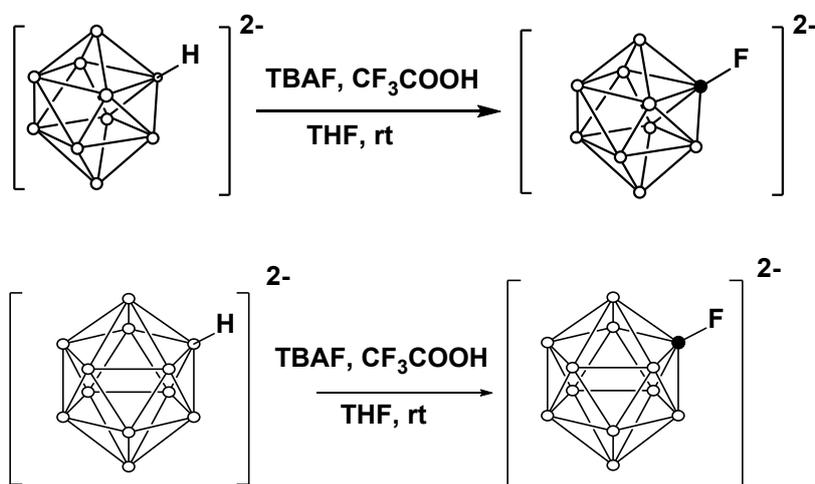
НОВЫЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ МОНОФТОРЗАМЕЩЁННЫХ АНИОНОВ [2-B₁₀H₉F]²⁻ И [B₁₂H₁₁F]²⁻ В МЯГКИХ УСЛОВИЯХ

Н.К. Неумолотов^{a,b}, В.В. Воинова^a, А. П. Жданов^a, К.Ю. Жижин^a

^aИОНХ РАН им. Курнакова, Москва, РФ

^bМГУ им. Ломоносова, Москва, РФ

В данной работе представлен метод получения связи В-Ф в *клозо*-дека и додекаборатном анионе путем замещения атома водорода связи В-Н на атом фтора F. Известные методики фторирования борных кластеров основываются на использовании безводной плавиковой кислоты или фторирующего агента F-TEDA (Selectfluor). Главным недостатком использования HF является химическая агрессивность соединения и необходимость соблюдения большого количества мер предосторожности. К тому же, действие безводного HF на анион [B₁₀H₁₀]²⁻ приводит к распаду кластера, а не к образованию моно-фторпроизводного [1]. F-TEDA, в свою очередь, позволяет получать фтор-производные *клозо*-декабората, однако, приводит к образованию региоизомеров [B₁₀H_{10-n}F_n]²⁻ [1,2].



Благодаря использованию тетрабутиламмоний фторида в качестве фторирующего агента удалось избавиться от необходимости использовать безводный HF, что значительно облегчило проведение реакции. Реакция протекает количественно при комнатной температуре в течение двух часов в среде циклических эфирных растворителей. Продукты были охарактеризованы методами ЯМР и ИК-спектроскопии, ESI-масс-спектрометрии.

[1] S.Ivanov, S. Miller and S. Strauss, *Inorg. Chem*, **1996**, 35, 6914-6915

[2] K.Zhizhin, A. Zhdanov and N. Kuznetsov, *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, **2010**, Vol 55, No 14, 2089-2127

Благодарности - Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (№ 21-13-00450)

e-mail: neumolotovn@gmail.com



СИНТЕЗ И КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ОПТИЧЕСКИХ ИЗОМЕРОВ КОМПЛЕКСОВ, ПРОИЗВОДНЫХ ДИКАРБОНОВЫХ АМИНОКИСЛОТ

В.М. Никольский^а, Е.С. Биберина^б, А.А. Варламова^а, Л.Н. Толкачева^а

^аТверской государственной университет, Тверь, РФ

^бЦентр гигиены и эпидемиологии в Тверской области, Тверь, РФ

Синтезированы оптические изомеры N-(карбоксиметил)аспарагиновой кислоты (D,L-КМАК) и N-(карбоксиметил)глутаминовой кислоты (D,L-КМГК), а именно, L-N-(карбоксиметил)аспарагиновая кислота (L-КМАК), D-N-(карбоксиметил)аспарагиновая кислота (D-КМАК) и L-N-(карбоксиметил)глутаминовая кислота (L-КМГК). Синтез осуществлялся в щелочной среде взаимодействием оптических изомеров дикарбоновых аминокислот (L-аспарагиновая кислота, D-аспарагиновая кислота и L-глутаминовая кислота) с монохлоруксусной кислотой.

Оптические изомеры комплексов, производных дикарбоновых аминокислот, как и их рацематы, следует рассматривать как экологически безопасные комплексоны. Это свойство комплексов, производных дикарбоновых кислот, из-за присутствия в их составе быстро разлагающихся на свету фрагментов аминокислот подтверждено нашими исследованиями [1].

Кислотно-основные характеристики синтезированных комплексов, полученные методом потенциометрического титрования при ионной силе $I = 0,1$ (KNO_3) [2], представлены в таблице в сравнении с аналогичными характеристиками их рацематов.

	pK_1	pK_2	pK_3
D,L-КМАК	2,58	3,85	9,65
L-КМАК	2,79	3,80	10,06
D-КМАК	2,04	4,32	9,63
D,L-КМГК [3]	2,49	4,16	9,28
L-КМГК	2,67	3,86	9,59

Результаты изучения процессов диссоциации оптических изомеров комплексов, производных дикарбоновых аминокислот, показали, что основность донорных атомов азота отличается у L-изомеров и D-изомеров. Так для L-КМАК pK_3 на пол единицы выше, чем для соответствующего рацемата D,L-КМАК. Аналогичная закономерность прослеживается и для pK_3 L-КМГК в сравнении с этим параметром рацемата D,L-КМГК.

[1] Smirnova T.I., Khizhnyak S.D., Nikol'skii V.M. et al Degradation of complexons derived from succinic acid under UV radiation // Russian Journal of Applied Chemistry – 2017. – Vol. 90. – No 4. – P. 507–511. DOI:org/10.1134/S10.1134/S1070427217040024.

[2] E.S. Biberina, V.M. Nikol'skii and M.A. Feofanova, Specific properties of 3d-metal complexes with optical isomers of complexones derived from dicarboxylic amino acids // Russian Chemical Bulletin, International Edition, 2020, Vol. 69, No. 10, P. 1916—1922. doi.org/10.1007/s11172-020-2978-1.

[3] Г. В. Карпова, Общие принципы функционального питания и методов исследования свойств сырья продуктов питания, Ч. 2, Оренбургский гос. ун-т, Оренбург, 2012, 71.



СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ АНИОНОВ $[B_nH_n]^{2-}$ и $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ С МАКРОЦИКЛИЧЕСКИМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ ОКСОНИЕВОВОГО ТИПА

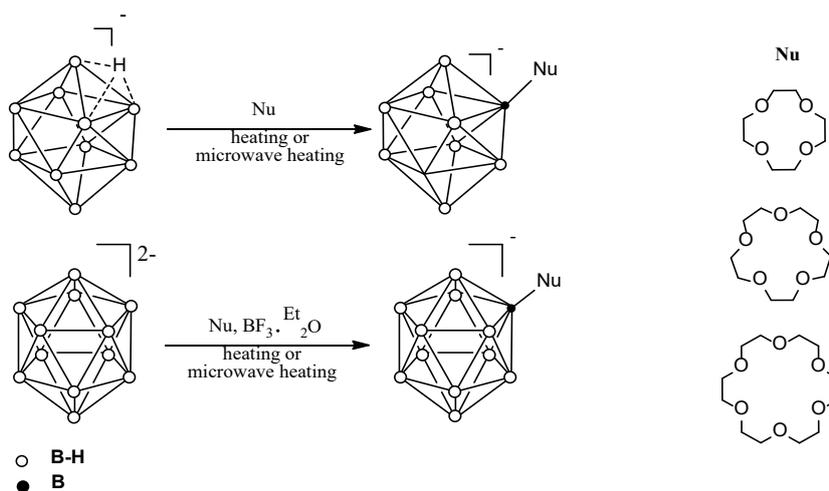
Новиков С.С.^a, Левицкая В.Я.^a, Матвеев Е.Ю.^{a,b}, Жижин К.Ю.^{a,b}

^a МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Россия

^b Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

Производные *клозо*-боратных анионов $[B_nH_n]^{2-}$ ($n=10,12$) в настоящее время привлекают большое внимание как соединения, перспективные для использования в диагностике и ^{10}B -нейтронозахватной терапии онкологических заболеваний. [1]. Одним из наиболее интересных классов таких соединений являются *клозо*-бораты с пendantsными функциональными группами, которые удобно синтезировать на базе производных анионов $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ и $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ с циклическими заместителями оксониевого типа [2-3]. Однако в литературе на данный момент практически не встречается работ, связанных с получением подобных производных с макроциклическими заместителями.

В настоящей работе было показано, что при взаимодействии солей анионов $[B_{10}H_{11}]^-$ или $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ (в присутствии $BF_3 \cdot Et_2O$) с различными краун-эфирами образуются монозамещенные производные. Данные реакции протекают как при обычном нагревании, так и при воздействии микроволнового излучения. Второй способ является гораздо более предпочтительным, так как позволяет получать целевые соединения за короткое время (10-15 минут) и с высокими выходами (86-92%).



Полученные соединения могут быть использованы для синтеза *клозо*-боратов с пendantsными функциональными группами путем раскрытия циклического заместителя. Данные производные *клозо*-боратных анионов могут быть перспективны в ^{10}B -НЗТ злокачественных опухолей.

[1] R. F. Barth, MGraca H. Vicente, O. K. Harling, W. S. Kiger, K. J. Riley, P. J. Binns, F. M. Wagner, M. Suzuki, T. Aihara, I. Kato and S. Kawabata, *Radiat. Oncol.*, 2012, 7, 146

[2] E.Y. Matveev, I.P. Limarev, A.I. Nichugovskii, A.Y. Bykov, K.Y. Zhizhin, N.T. Kuznetsov, 2019, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 64, 977–983

[3] A.A. Semioshkin, I.B. Sivaev, V.I. Bregadze, Cyclic oxonium derivatives of polyhedral boron hydrides and their synthetic applications, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2008, 11, 977–992

e-mail: exsergion@gmail.com



КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ Cu^{II} С АНИОНАМИ АЛЛИЛМАЛОНОВОЙ КИСЛОТЫ И N-ДОНОРНЫМИ ЛИГАНДАМИ

**В.А. Новикова^{1,2}, Е.Н. Зорина-Тихонова¹, А.В. Вологжанина³,
Н.Н. Ефимов¹, И.Л. Еременко^{1,3}**

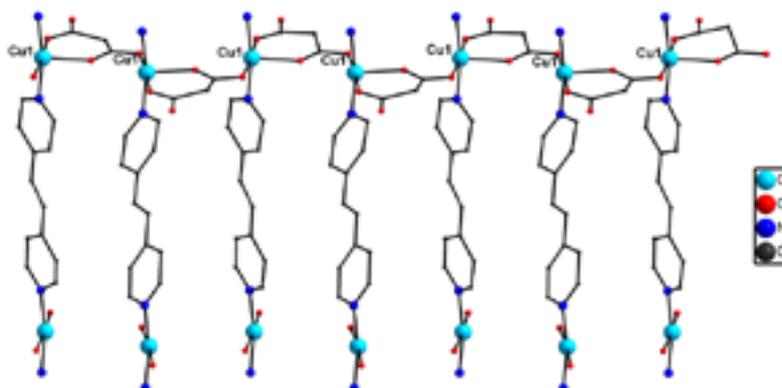
¹ ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, РФ

² Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
химический факультет, Москва, РФ

³ ФГБУН Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, РФ

Химия координационных полимеров обширна и востребована во многих сферах. Особый интерес привлекают координационные полимеры парамагнитных металлов, проявляющие магнитные свойства, так как такие соединения могут проявлять свойства молекулярных магнетиков – молекул, использование которых позволит увеличить объем записываемой и хранящейся на носителе информации. Сочетание в одной молекуле свойств молекулярного магнетика и возможности к фотоциклоприсоединению позволит получить материалы с фоторегулируемыми свойствами [1].

Для протекания реакции [2+2]-фотоциклоприсоединения необходимо, чтобы олефиновые фрагменты в лигандах были расположены параллельно на расстоянии не более 4.2 Å. Для получения таких полимеров нами были использованы аллилмалоновая кислота (H_2Amal) и N-донорные лиганды бре (1,2-бис(4-пиридил)этилен) и бра (1,2-бис(4-пиридил)этан).



В результате проведенной серии реакций были получены изоструктурные соединения с анионами аллилмалоновой кислоты $\{[\text{Cu}(\text{Amal})(\text{L})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (где L = бре (1) или бра (2)). Соединения представляют собой 2D-координационные полимеры.

В докладе будут представлены данные по изучению [2+2]-фотоциклоприсоединения для данных соединений и данные магнитных измерений.

[1] J. Li, M. Kong, L. Yin et al, *Inorg. Chem.*, **2019**, *58*, 14440-14448.

e-mail: veronikanovikova02@mail.ru, kamphor@mail.ru



ФЕМТОСЕКУНДНАЯ ДИНАМИКА ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОГО ФОТОИНДУЦИРОВАННОГО ПЕРЕНОСА ЭЛЕКТРОНА В КООРДИНАЦИОННО- СВЯЗАННЫХ ФТАЛОЦИАНИН-ПОРФИРИНОВЫХ СИСТЕМАХ

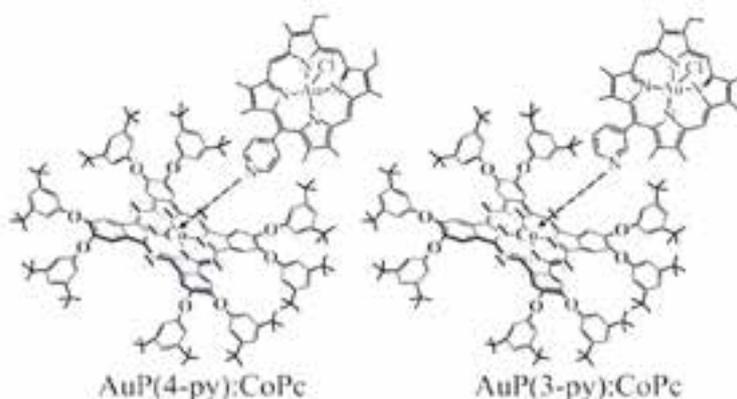
Е. Овченкова^a, Н. Бичан^a, А. Цатурян^b, Ф. Гостев^c, И. Шелаев^c, В. Надточенко^c, Т. Ломова^a

^aИнститут химии растворов им. Г. А. Крестова РАН, Иваново, РФ

^bЮжный федеральный университет, Ростов-на-Дону, РФ

^cФедеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва, РФ

Перспективность донорно-акцепторных систем с фотоиндуцированным переносом электрона (PET) для оптоэлектроники стимулировала многочисленные исследования комплексов как с фуллереновыми, так и с нефуллереновыми акцепторами. Среди нефуллереновых акцепторов удачным выбором являются порфирины золота(III) благодаря их способности легко восстанавливаться химически или фотохимически. Функционализация порфиринового макроцикла пиридинными группами позволяет получать донорно-акцепторные системы на их основе за счет аксиальной координации. Использование порфиринов золота в качестве акцептора электронов является новым и одним из активных направлений развития по созданию и изучению фотопреобразующих комплексов.



В докладе представлены данные по синтезу двух новых донорно-акцепторных диад на основе (октаакис(3,5-ди-*трет*-бутилфенокси)фталоцианинато)кобальта(II) (CoPc) с хлоридами (2,3,7,8,12,18-гексаметил,13,17-диэтил,5-(3-пиридил)порфириinato) золота(III) (AuP(4-*py*)) / и (2,3,7,8,12,18-гексаметил, 13,17-диэтил,5-(4-пиридил)порфириinato)золота(III) (AuP(3-*py*)) (Рисунок). Структура координационных комплексов подтверждена методами масс-спектрометрии и УФ-видимой, ИК, ¹H ЯМР спектроскопии; константы устойчивости определены методом время-зависимого спектрофотометрического титрования. Геометрическая и электронная структура диад в основном и возбужденном состояниях, как и наличие PET, выявлены методом DFT. Кинетика образования, рекомбинации и времена жизни ион-радикальных пар, изучены методом фемтосекундной нестационарной абсорбционной спектроскопии. Установлено, что природа порфирина золота(III) влияет на время жизни ион-радикальных пар диад.

Благодарности - Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда, Грант РФФ № 21-73-20090. Работа выполнена на оборудовании Н.Н. Семеновского федерального исследовательского центра химической физики Российской академии наук (Москва) и Центра коллективного пользования научным оборудованием «Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований».

e-mail: enk@isc-ras.ru



CHELATE COPPER COMPLEXES ON THE SURFACE OF 5-NM NANODIAMONDS: SYNTHESIS AND CHARACTERISATION BY XPS AND EPR METHODS

V.Yu. Osipov^a, I.E. Suvorkova^b, E.V. Osipova^c, T. Tsuji^d, Y. Ishiguro^d, K. Takai^d

^a*Ioffe Institute, St.Petersburg, Russia*

^b*Saint Petersburg State University, St.Petersburg, Russia*

^c*State Institute of Technology, St.Petersburg, Russia*

^d*Hosei University, Tokyo, Japan*

The binding of copper cations to the surface of 5 nm particles of detonation diamond (DND) was first experimentally realized more than 15 years ago and subsequently studied in detail in a number of works [1, 2]. The main idea of the method is to use pairs of carboxyl groups on the surface of DND particles to fix doubly charged cations by ion exchange with protons of carboxyl groups.

Synthesis: the precursors were 1 wt% DND suspension (Adamas Nanotechnologies, Inc., US) with a negative zeta potential, and crystalline hydrate $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \times 3\text{H}_2\text{O}$. A diluted DND suspension and a 0.3 wt.% saline solution taken in a certain volume were mixed with vigorous stirring. The precipitation occurred with a preliminary change in the color of the suspension from black to gray. The product precipitated during the ion exchange reaction was filtered off and dried in a vacuum. The presence of copper cations in the chelate complexes was confirmed by electron paramagnetic resonance (EPR) by observing signals from Cu^{2+} ions in the $3d^9$ state and by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The paper analyzes the parameters of the EPR signal depending on the concentration of copper chelate complexes on the surface of DND particles. The main difficulty of the analysis is that the high-field part of the EPR signal from Cu^{2+} ions overlaps with the EPR signal of the DND and cannot be resolved against its background. XPS spectra of the copper level Cu2p were analyzed for two selected samples with the minimum (~1.4 wt.%) and maximum (~2.3 wt.%) copper contents. The maximum concentration corresponds to ca. 49 copper atoms on the surface of a particle consisting of ~11000 carbon atoms.

We found that only the EPR method is able to reliably and metrologically clearly detect the signal from Cu^{2+} ions, despite the strong overlap of the high-field part of the Cu^{2+} EPR signal (from the perpendicular component) with $g=2.0027$ EPR signal from the spins of dangling bonds in the crystal cores of DND particles. Other methods give an approximate estimate of the total number of copper atoms in different charge states, including the neutral one. A special technique for separating the EPR signals from Cu^{2+} and the diamond matrix is proposed, based on heuristic assumptions about the shape of the EPR signal of DND, caused by two types of paramagnetic centers of deep and shallow occurrence.

[1] I.D. Gridnev, V.Yu. Osipov, A.E. Aleksenskii, A.Y. Vul et al. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2014**, 87, 693-704.

[2] V.Yu. Osipov V.Yu., D.W. Boukhalov and K. Takai. *Mendeleev Commun.*, **2020**, 29, 452-454.

Acknowledgements - This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research (project No.18-29-19038 MK).

e-mail: katyaosipova@mail.ru



НОВЫЙ ЭФФЕКТИВНЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА БИС-ДИИМИНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ РЕНИЯ(I)

А.В. Падерина^a, Ю.Р. Шакирова^a, И.О. Кошевой^b, Е.В. Грачёва^a

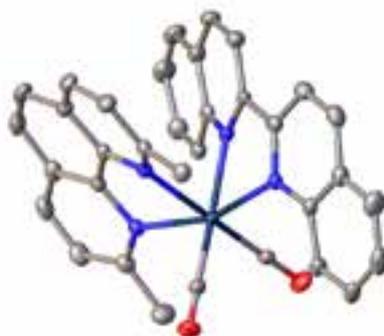
^aСанкт-Петербургский государственный университет, Институт химии, Санкт-Петербург, РФ

^bУниверситет Восточной Финляндии, Йоэнсуу, Финляндия

Одной из наиболее острых экологических проблем на сегодняшний день является накопление в атмосфере парниковых газов, в частности, углекислого газа, вызванное антропогенными факторами. Среди методов переработки CO₂ всё большую популярность приобретает фотокаталитическое восстановление, использующее свет и возобновляемый фотокатализатор для перевода углекислотных выбросов в сырьё для последующего использования.

Ещё в 1984 году стало известно [1], что дииминовые комплексы Re(I) могут выступать в качестве фотокатализаторов для селективного восстановления CO₂ до СО. В 2019 году появились данные по уникальным фотокаталитическим свойствам двух бис-дииминовых комплексов рения(I), способных восстанавливать углекислый газ до муравьиной кислоты [2], однако, метод синтеза этих комплексов, проводимый при 275°C в расплаве лиганда с низкими выходами целевых продуктов, существенно ограничивал возможность получения подобных соединений.

В настоящей работе предлагается эффективный метод получения бис-дииминовых комплексов Re(I) из бис-ацетонитрильного прекурсора. Достигнуто существенное снижение температуры синтеза (более чем на 100°C) при уменьшении времени и существенном увеличении выхода реакции. Данная методика успешно использована для синтеза пяти новых бис-дииминовых комплексов Re(I), проведена их всесторонняя характеристика и исследование оптических и фотофизических свойств.



[1] J. Hawecker, J.-M. Lehn and R. Ziessel, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1984**, 984, 328.

[2] Y. Hameed, P. Berro, B. Gabidullin and D. Richeson, *Chem. Commun.*, **2019**, 55, 11041.

Благодарности - Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 19-73-20055) с использованием оборудования ресурсных центров СПбГУ: «Магнитно-резонансные методы исследования», «Методы анализа состава вещества».

e-mail: ksaniasha@list.ru, e.grachova@spbu.ru



АНТИМИКРОБНЫЕ КОМПОЗИТНЫЕ ПЛЕНКИ НА ОСНОВЕ БИОСОВМЕСТИМЫХ МЕТАЛЛ- ОРГАНИЧЕСКИХ КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ И ГИДРОКОЛЛОИДОВ

А.М. Пак,¹ Е.Н. Захарченко Е.Н.,^{1,2} В.В. Новиков^{1,2}

¹*Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия*

²*Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет),
Москва, Россия*

Упаковка пищевой продукции играет фундаментальную роль в защите пищевых продуктов от физических повреждений и негативного влияния на них внешних факторов. В последнее время стали популярными материалы для функциональной [1] упаковки, задача которой – увеличение срока хранения и повышение безопасности продуктов к употреблению по сравнению с традиционно используемой инертной упаковкой за счет контролируемого высвобождения различных активных агентов.

Важной характеристикой такой упаковки, связанной с длительным контактом с продуктами питания, является полная биосовместимость всех ее компонентов [2]. Природные гидроколлоиды имеют давнюю историю использования в пищевой промышленности в качестве безопасных для человека компонентов как непосредственно продуктов питания (в виде эмульсификаторов, загустителей, стабилизаторов и т.д.), так и материалов для их упаковки, в том числе функциональной [3]. Недавние исследования показали применимость металл-органических координационных полимеров – уникального класса кристаллических материалов, обладающих периодической трехмерной структурой [4] с возможностью контроля размера содержащихся в них пор и нашедших свое применение в различных областях науки, в качестве носителей активных агентов в композитных материалах для функциональной упаковки.

Мы получили соответствующие материалы на основе биосовместимых металл-органических координационных полимеров, активированных антимикробными агентами и распределенных в гидроколлоидной матрице из каппа-каррагинана и гидроксипропилметилцеллюлозы. Проявленная устойчивость полученных композитных пленок по отношению к воздействию потенциально патогенных микроорганизмов открывает широкие перспективы для создания антимикробных композитных материалов пищевой упаковки.

[1] Pop, O. L., Pop, C. R., Dufrechou, M., Vodnar, D. C., Socaci, S. A., Dulf, F. V., Minervini, F., Suharoschi, R. *Polymers*, **2020**, 12, 12.

[2] Kuswandi, B. *Environmental friendly food nano-packaging*, Springer Verlag, **2017**, Vol. 15.

[3] Jiménez, A., Requena, R., Vargas, M., Atarés, L., Chiralt, A. In *Role of Materials Science in Food Bioengineering*, **2018**.

[4] Furukawa, H., Cordova, K. E., O'Keeffe, M., Yaghi, O. M. *Science*, **2013**, 341.

Благодарности - Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект 20-73-10200).

e-mail: pak.alexandra97@gmail.com



ТЕМ, SAED И EDX ИССЛЕДОВАНИЕ АТОМНОЙ СТРУКТУРЫ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСОВЫХ КРИСТАЛЛОВ NiPS₃

И.В. Панков^a, А.А Цатурян^a, Е.Н. Волошина^b, Ю.С. Дедков^b

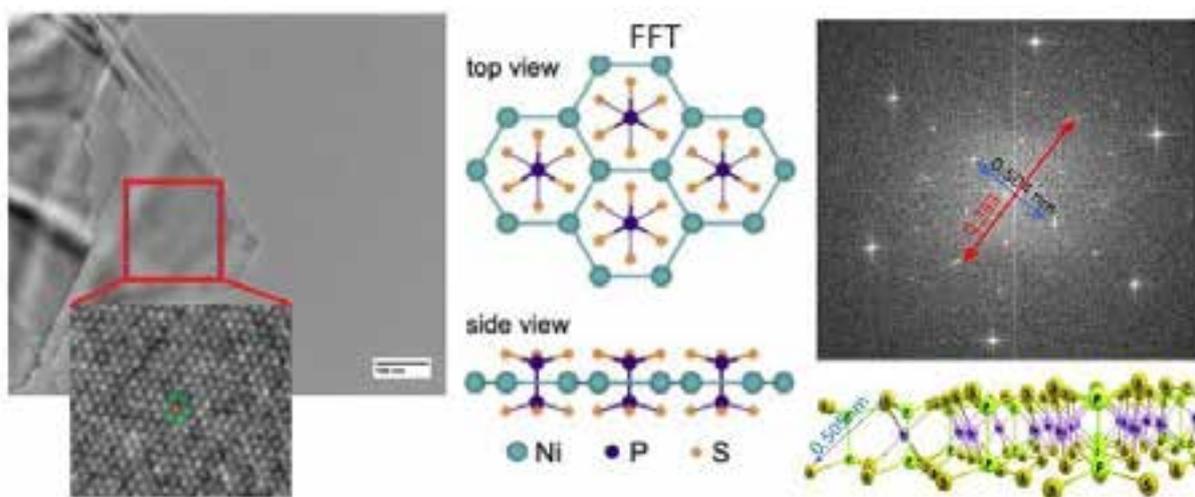
^aЮжный Федеральный Университет, Ростов-на-Дону, РФ

^bШанхайский Университет, Шанхай, КНР

Электронная структура ван-дер-ваальсовых кристаллов NiPS₃ была изучена с помощью спектроскопии ближнего рентгеновского поглощения (NEXAFS) и резонансной фотоэлектронной спектроскопии (ResPES) в сочетании с квантово-химическим моделированием в приближении теории функционала плотности (DFT) [1].

В данной работе представлены результаты исследования слоистых кристаллов NiPS₃ методами просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (HRTEM), электронной дифракции в выбранной области (SAED), а также энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX).

Полученные спектроскопические данные подтвердили количественный и качественный состав кристалла NiPS₃, с помощью HRTEM исследования удалось получить снимки атомного разрешения кристалла в двух ориентациях (“top view” и “side view”), а с помощью сопоставления результатов SAED и FFT удалось получить межатомные расстояния и сопоставить результат с данными из DFT моделирования.



Проведенное исследование представляет собой систематическое изучение данных электронной спектроскопии, позволяющее понять электронную структуру ван-дер-ваальсовых слоистых кристаллов NiPS₃, что имеет первостепенное значение для дальнейших исследований, дающих прочную основу в понимании транспортных, оптических и каталитических свойств подобных систем.

[1] M. Yan, Y. Jin, A. Tsaturyan, A. Makarova, D. Smirnov, E. Voloshina and Yu. Dedkov *J. Phys. Chem. Lett.* **2021**, 12, 9, 2400–2405.

Благодарности – Исследование выполнено при поддержке Министерства науки и высшего образования, грант No. 0852-2020-0019. HRTEM измерения проведены в ЦКП ЮФУ «Высокоразрешенная электронная микроскопия»

e-mail: ipankov@sfnedu.ru

DONOR-ACCEPTOR STABILIZATION OF BSiPH_6 BY NMe_3 AND SMe_2 : A QUANTUM-CHEMICAL STUDY

T.N. Parfeniuk, A.Y. Timoshkin

Saint Petersburg State University, Institute of Chemistry, Saint Petersburg, Russia.

The coordination chemistry of mixed-element hydrides is a promising area of study, since donor-acceptor interactions allow to stabilize the monomeric compounds [1]. This is an important task, since monomeric mixed-element hydrides are promising single-source precursors for CVD [2, 3]. The coordination chemistry of 13/15 compounds can be various, due to the presence of the lone electron pair on a group 15 atom and an unoccupied orbital on a group 13 atom in such hydrides. Mixed-element hydrides can be stabilized only by Lewis base, only by Lewis acid or by Lewis acid and Lewis base simultaneously. The coordination chemistry of 13/15 compounds is well studied, but compounds of 13/14/15 group elements containing only hydrogen substituents are unknown [4, 5]. Therefore, one of the main directions for the development of the mixed-element 13/14/15 hydrides chemistry is the donor-acceptor stabilization of these compounds using Lewis bases [6].

In this work quantum-chemical computations of various isomers of BSiPH_6 , $\text{BSiPH}_6 \cdot \text{NMe}_3$ and $\text{BSiPH}_6 \cdot \text{SMe}_2$ molecules were performed at the M06-2X/def2-TZVP level of theory. Optimized geometries of nine isomers, their relative energies, energies of donor-acceptor stabilization due to complexation with trimethylamine or dimethyl sulfide and temperatures at which the equilibrium constant for the process of complex dissociation equals one ($T_{K=1}$) were obtained. It was shown that the most stable structure is the isomer with a phosphorus atom located in the middle of the chain (Fig. 1). It was also shown that complexes with dimethyl sulfide exhibit lower complex dissociation energies, and $T_{K=1}$ values are lower than for trimethylamine. Thus, by varying the donor used for stabilization, we can regulate the $T_{K=1}$ values, so that the temperature is suitable for the chemical vapor deposition conditions.

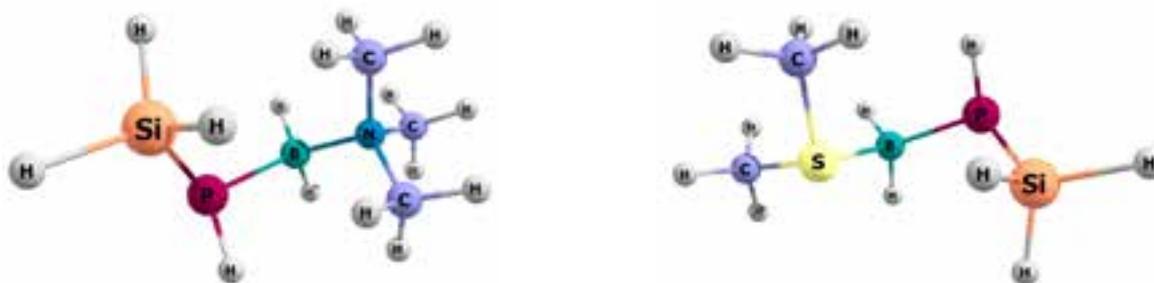


Figure 1. Optimized geometries of the most stable $\text{BSiPH}_6 \cdot \text{NMe}_3$ and $\text{BSiPH}_6 \cdot \text{SMe}_2$ isomers.

- [1] M. Weinhart, A. Lisovenko, A. Timoshkin, M. Scheer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *59*, 5541-5545
- [2] M.A. Malik, M. Afzaal, O. O'Brien, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4417-4446
- [3] A.Y. Timoshkin, H.F. Schaefer, *J. Phys. Chem.* **2008**, *112*, 13816-13836
- [4] D. Franz, T. Szilvási, A. Pöthig, S. Inoue, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 11036-11041
- [5] M. Balmer, M. Kaptein, C. von Hänisch, *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 7074-7081
- [6] U. Vogel, A.Y. Timoshkin, M. Scheer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4409-4412

Acknowledgements - This work was carried out with the financial support of the Russian Science Foundation, grant 21-43-04404, using the computational resources provided by Resource Center "Computer Center of SPbSU".

e-mail: parfenyuk.t.n@gmail.com, a.y.timoshkin@spbu.ru

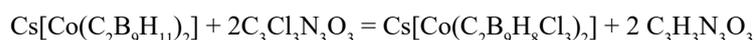


СПЕКТРОСКОПИЯ ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА НА ЯДРАХ ^{11}B В РЕАКЦИИ ХЛОРИРОВАНИЯ ЦЕЗИЕВОЙ СОЛИ БИС(ДИКАРБОЛЛИД) КОБАЛЬТА ТРИХЛОРИЗОЦИАНУРОВОЙ КИСЛОТЫ (ТХИЦК)

Пасько В.И., Пасько И.А., Белов П.П., Стороженко П.А., Кузнецова М.Г.

ГНЦ РФ АО «ГНИИХТЭОС», Москва, Россия

Хлорпроизводные бис(дикарболлид) кобальта (БДК) доказали свою эффективность в экстракции радионуклидов ^{137}Cs и ^{90}Sr [1,2]. Их получение является одной из задач современной промышленности. Спектроскопическое изучение процесса хлорирования, который мы ранее разработали [3], стало важным шагом в нашем исследовании по нескольким причинам. Во-первых, это должно было помочь определить наилучшие условия проведения процесса (температурный режим, введение реагентов в реакционную массу). Во-вторых, оно дало бы ответ на вопрос какие продукты получаются в результате реакции и с какой скоростью образуется тот или иной продукт. Распределение электронной плотности в молекуле БДК предполагало замену атомов водорода в первую очередь у 8 (8'), 9 (9'), 12 (12'), затем 10 (10'), 4 (4'), 7 (7'), 5 (5'), 11 (11') атомов бора [4]. Предполагаемое уравнение реакции выглядит следующим образом:



Реакция проводилась с использованием стандартного лабораторного оборудования. В раствор цезиевой соли БДК (10 ммоль) в уксусной кислоте прикапывается раствор ТХИЦК (30 ммоль) в уксусной кислоте из капельной воронки. Через определённые временные отрезки отбирались пробы реакционной массы и исследовались методом ЯМР на ядрах ^{11}B на Фурье-спектрометре AM-360 фирмы Bruker с рабочей частотой на протонах 360.13 МГц. В результате чего было выявлено, что введение двух атомов хлора в БДК (у атомов В8 и В8') не требует дополнительного нагрева вследствие экзотермичности реакции, однако, дальнейший ввод атомов хлора в молекулу БДК возможен только при нагревании. На следующей стадии на спектре появились пики, указывающие на введение третьего и четвёртого атома хлора (В9, В9'), затем пятого и шестого (В12, В12'). При дополнительном введении ТХИЦК на спектре появился пик борной кислоты, что свидетельствовало о постепенном разрушении комплекса. Все полученные спектры согласуются с литературными данными [5]. В итоговом растворе получается смесь из пяти- (20-25%) и шестихлорпроизводного БДК (75-80%).

[1] Herbst R. S., Law J. D., Todd T. A., *Separation Science and Technology*, **2002**, 37, 1807–1831.

[2] Law J. D., Herbst R. S., Todd T. A., *Solvent Extraction and Ion Exchange*, **2001**, 19, 23–36.

[3] Pasko V.I., Andreeva I.A., *ASTICS*, **2020**, 155.

[4] Bühl M., Hnyk D., Macháček J., *Chem. Eur. J.*, **2005**, 11, 4109–4120.

[5] Matel L., Macasek F., Rajec P., *Polyhedron*, **1982**, 1(6), 511-519.

E-mail: vladimir-i-pasko@mail.ru

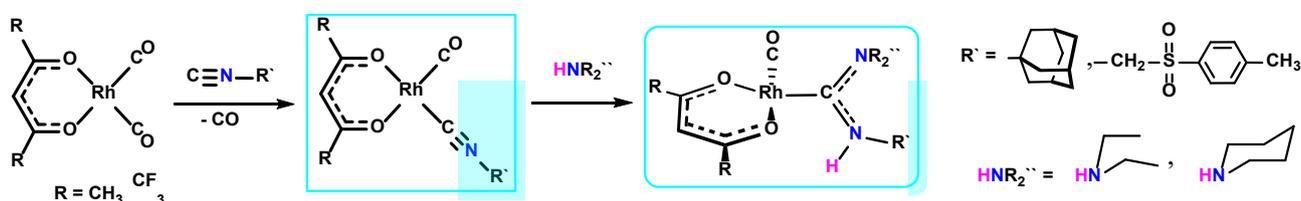
КАРБОНИЛ(БЕТА-ДИКЕТОНАТ)ИЗОЦИАНИДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ РОДИЯ (I): СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ

А.А. Патрушева^{a,b}, О.С. Чудин^a, А.А. Кондрасенко^a, В.В. Верпекин^a, А.И. Рубайло^{a,b}

^aИнститут химии и химической технологии СО РАН, Красноярск, РФ

^bСибирский федеральный университет, Красноярск, РФ

Изоцианидные комплексы переходных металлов представляют практический и научный интерес в связи возможностью их применения в качестве прекурсоров функциональных материалов [1], катализаторов [2, 3], различных полимеров [4], стабилизаторов наночастиц [5]. Однако, сведения по синтезу и свойствам комплексов родия (I) содержащих одновременно β -дикетонатный и изоцианидные лигандами представлены единственными соединениями типа $Rh(acac)(CN-R)_2$ и $Rh(acac)(CN-R)(PPh_3)$ [6]. В тоже время, известны работы по исследованию превращений координированных изоцианидов в карбеновые лиганды в координационной сфере атома родия (III) [7, 8]. Настоящая работа посвящена разработке методик синтеза и исследованию свойств новых изоцианидных комплексов карбонил(β -дикетонатов) родия (I), а также возможности превращения их в ациклические диаминокарбеновые комплексы:



В результате проведенного нами исследования разработан простой метод синтеза новых комплексов $Rh(\beta\text{-diketonate})(CO)(C\equiv N-R')$ путем замещения карбонильных групп в известных комплексах $Rh(acac)(CO)_2$ и $Rh(hfac)(CO)_2$ на соответствующий изоцианидный лиганд $C\equiv N-R'$ ($R' = 1\text{-Ad}, CH_2\text{Tos}$). Предлагаемое строение новых соединений полностью согласуется с данными их ИК и ЯМР спектров. Установлено, что образование диаминокарбеновой группировки при взаимодействии координированных изоцианидов с алифатическими азот-содержащими нуклеофилами в полученных соединениях $Rh(\beta\text{-diketonate})(CO)(C\equiv N-R')$ определяется заместителями R в β -дикетонатных лигандах при атоме родия, а также функциональными группами R' соответствующего изоцианида.

- [1] J.H. Paek et al., *Inorganic Chemistry*, **2007**, 46 (7), 2787-2796
- [2] R.J. Angelici, M. Lazar, *Inorganic Chemistry*, **2008**, 47 (20), 9155-9165.
- [3] V. Boyarskiy, N. Bokach et al., *Chemical Reviews*, **2015**, 115 (7), 2698-2779.
- [4] C.G. Carson, R.A. Gerhardt et al., *The Journal of Physical Chemistry B*, **2007**, 111(51), 14114-14120.
- [5] J. Kestell et al., *The Journal of Physical Chemistry C*, **2016**, 120, 9270-9275
- [6] T. Kaneshima, K. Kawakami, T. Tanaka, *Inorganica Chimica Acta*, **1975**, 15, 161-166.
- [7] T. Boschi, S. Licoccia, R. Paolesse et al., *Organometallics*, **1989**, 8, 330-336.
- [8] Y. Motoyama, K. Shimozone et al., *Organometallics*, **2002**, 21, 1684-1696.

Благодарности – Участие в конференции проведено при поддержке Краевого государственного автономного учреждения «Красноярский краевой фонд поддержки научной и научно-технической деятельности».

e-mail: nastya.patrusheva9835@gmail.com, oschudin@mail.ru, vvv@sany-ok.ru



МОЛЕКУЛЯРНЫЕ И ИММОБИЛИЗОВАННЫЕ НА СИЛИКАГЕЛЕ ИМИДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ЦИРКОНИЯ: СИНТЕЗ, СВОЙСТВА И СРАВНЕНИЕ С ТИТАНОВЫМИ АНАЛОГАМИ

А. В. Пичугов^{a,b}, П. А. Жижко^b, Д. Н. Зарубин^b

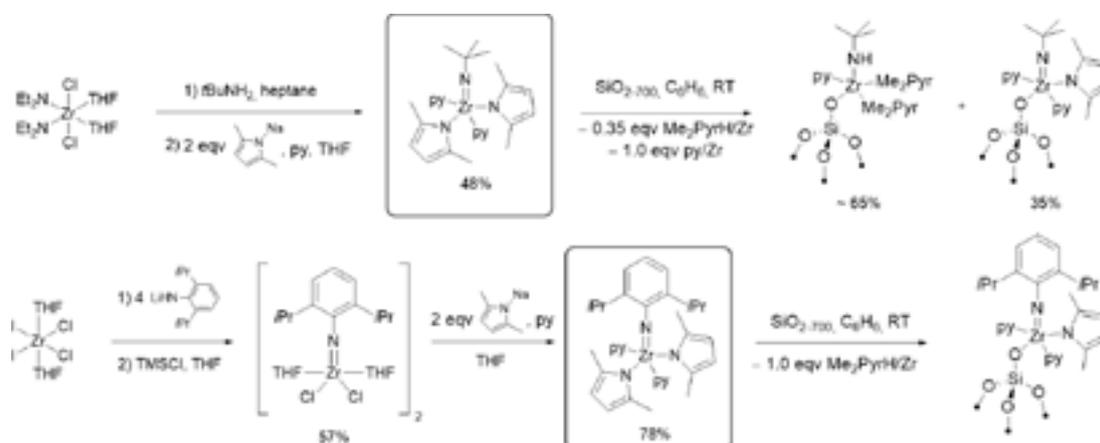
^aВысший химический колледж, Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, Москва, Россия

^bИнститут элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия

Исследования в области имидных комплексов ранних переходных металлов являются ключевыми в развитии методологии каталитического оксо/имидного гетерометатезиса. В данной работе была получена серия мономерных имидных комплексов циркония $Zr(=NR)(Me_2Pyr)_2(py)_2$ ($R = tBu, 2,6-iPr_2C_6H_3$, $Me_2Pyr = 2,5$ -диметилпирролил, $py =$ пиридин), изоструктурных изученным нами ранее титановым аналогам, что позволило провести детальное сравнение электронной структуры и реакционной способности имидных комплексов титана и циркония.

Показано, что имидный лиганд в циркониевых комплексах проявляет более высокую реакционную способность в стехиометрических реакциях с различными оксо-субстратами, что находится в соответствии с данными об электронном строении, полученными с помощью квантово-химических расчетов, и в целом согласуется с предсказаниями о строении и химическом поведении имидных комплексов ранних переходных металлов при движении по d-блоку.

Было также изучено взаимодействие полученных комплексов с поверхностью силикагеля. Так, поверхностный комплекс $(\equiv SiO)Zr(=NAr)(Me_2Pyr)(py)_2$ является первым охарактеризованным иммобилизованным на поверхности силикагеля имидным комплексом циркония. Тестирование полученных материалов в модельных каталитических реакциях оксо-имидного гетерометатезиса показало, что, несмотря на более высокую реакционную способность в стехиометрических реакциях, циркониевые системы существенно уступают титановым аналогам по каталитической активности.



Благодарности – Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант 19-73-10163)

e-mail: pichugov-andr.14@yandex.ru



НОВЫЙ БИНАРНЫЙ СУЛЬФИД: СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ КВАЗИОДНОМЕРНОГО ТЕТРАСУЛЬФИДА НИОБИЯ

**А.А. Полтарак^a, П.А. Полтарак^{a,b}, А.Н. Еняшин^c, В.Ю. Комаров^{a,b},
С.Б. Артемкина^{a,b}, В.Е. Федоров^a**

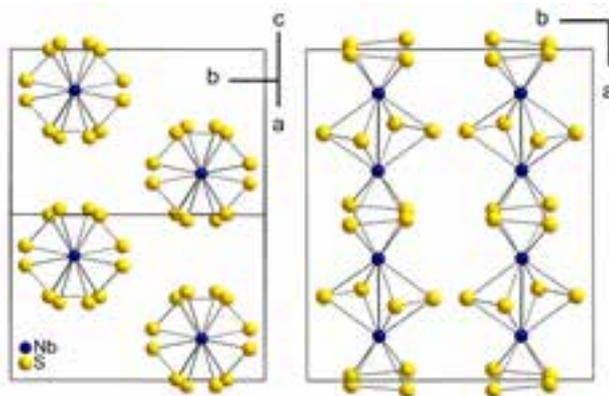
^aИнститут неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН, Новосибирск, РФ

^bНовосибирский государственный университет, РФ

^cИнститут химии твёрдого тела УрО РАН, Екатеринбург, РФ

Склонность металлов 5 группы образовывать квазиодномерные халькогенидные соединения широко известна и проявляется во многих бинарных и тройных фазах различной стехиометрии. Кристаллическая структура большинства этих соединений содержит двухъядерные кластерные фрагменты $[M_2Q_x]$, формирующие металлоцепочки. Преимущественно эти фрагменты имеют состав $[M_2Q_4]$ и тетрагонально-бипирамидальную геометрию. Исключение составляют трихалькогениды MQ_3 (NbS_3 , $NbSe_3$, TaS_3 , $TaSe_3$), содержащие тригонально-бипирамидальные фрагменты $[M_2Q_3]$. Фрагмент $[M_2Q_4]$ широко распространен в кластерной химии металлов 5 группы и встречается в соединениях как в форме биядерных кластеров с ядром $\{M_2(Q_2)_2\}^{4+}$, $Q=S, Se$ (VS_4 , Nb_2Se_9 , V_2Se_9 , NbS_2Cl_2 , др.), так и в форме линейных кластеров большей нуклеарности ($Nb_6Se_{20}Br_6$, $Ta_4Se_{16}Br_2$, $Nb_{24}S_{95}Cl_{17}$, др.). Среди всех трех металлов ниобий обладает наиболее богатой кластерной химией: в дополнение к многочисленным бинарным и тройным халькогенидам к настоящему времени синтезировано огромное множество кластерных комплексов с органическими лигандами. Тенденция ниобия образовывать соединения, в строении которых можно выделить фрагменты $[M_2Q_4]$, а также его химическое сходство с ванадием позволяет предположить, что должна существовать бинарная фаза, состоящая исключительно из фрагментов $[Nb_2S_4]$, как это наблюдается в структуре патронита VS_4 .

Впервые обсуждаются особенности синтеза тетрасульфида ниобия NbS_4 и его кристаллическая структура (см. рисунок). По данным рентгеноструктурного анализа он может быть отнесен к семейству квазиодномерных халькогенидов и изоструктурен хорошо известному тетрасульфиду ванадия VS_4 . В работе также приведены некоторые результаты квантово-химических расчетов NbS_4 .



Благодарности - Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 21-13-00274

e-mail: poltarak@niic.nsc.ru, artem@niic.nsc.ru



СИНТЕЗ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ СКАНДИЯ С ОКСИБЕНЗОХИНОЛИНОВЫМИ ЛИГАНДАМИ

С.К. Полякова, Т.В. Балашова, А.А. Кукинов, Р.В. Румянцев, М.Н. Бочкарев

*Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук,
Нижний Новгород, РФ*

Комплексы скандия с оксихинолиновыми лигандами зарекомендовали себя как эффективные фото- и электролюминофоры [1]. Аналогом этого лиганда с расширенной π -системой является 10-гидроксибензохинолин (НВQ). До настоящего времени в литературе отсутствуют сведения о получении и свойствах комплексов РЗМ с оксибензохинолиновыми лигандами. Известно, что интенсивность фотолюминесценции (ФЛ) в ат-комплексах намного выше, чем не содержащих щелочного металла аналогов [2]. Поэтому в поисках новых эффективных люминофоров были синтезированы комплексы $\text{Sc}(\text{BQ})_3$, $\text{NaSc}(\text{BQ})_4$ по реакциям НВQ с соответствующими силиламидами Na и Sc в растворе ДМЭ.

Комплексы $\text{Sc}(\text{BQ})_3$ и $\text{NaSc}(\text{BQ})_4$ в растворе ТГФ обнаружили ФЛ с $\lambda_{\text{эм}}$ 510 нм. Квантовые выходы ее составили 8 и 22% соответственно. Для твердых образцов комплексов соотношение интенсивностей ФЛ оказалось обратным, что вероятно связано с эффектами упаковки.

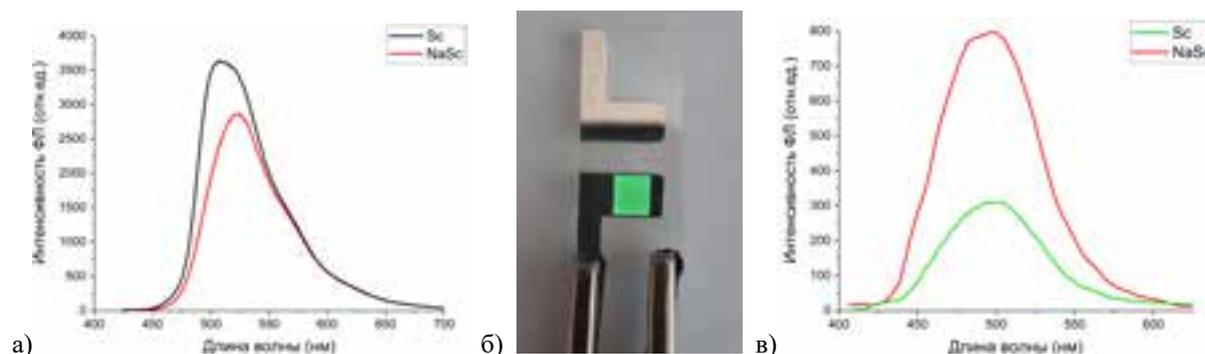


Рисунок 1. Спектры ФЛ твердых образцов комплексов $\text{Sc}(\text{BQ})_3$ и $\text{NaSc}(\text{BQ})_4$ (а), ЭЛ OLED-устройства ИТО/TPD/ $\text{Sc}(\text{BQ})_3$ /BATH/Yb (б) и ФЛ комплексов $\text{Sc}(\text{BQ})_3$ и $\text{NaSc}(\text{BQ})_4$ в растворе ТГФ (в)

Электролюминесцентные (ЭЛ) свойства полученных комплексов изучали на трехслойных модельных устройствах состава ИТО/TPD/комплекс/BATH/Yb. OLED-устройство на основе соединения скандия показало наиболее яркую ЭЛ с максимумом яркости 1593 Кд/м^2 при 10 В. Данный результат сопоставим с лучшими результатами, наблюдаемыми для комплексов скандия с другими органическими лигандами.

[1] E. V. Baranov, G. K. Fukin, T. V. Balashova, A. P. Pushkarev, I. D. Grishin and M. N. Bochkarev, *Dalton Trans.*, **2013**, 42, 15699–15705.

[2] M. E. Burin, T.V. Balashova, D.L. Vorozhtsov, A.P. Pushkarev, M.A. Samsonov, G.K. Fukin and M.N. Bochkarev, *Russ. J. Coord. Chem.*, **2013**, 39(9), 667-679.

Благодарности - работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 20-73-10115).

e-mail: spqrzl6968@gmail.com

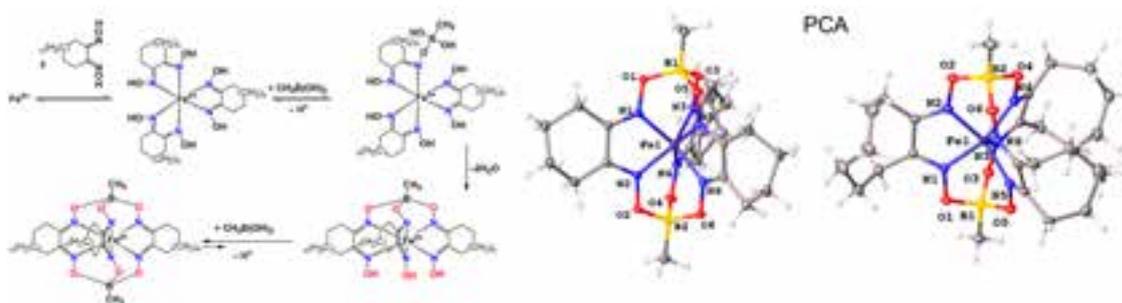
ЭФФЕКТ РАЗМЕРА КОЛЬЦА АЛИЦИКЛИЧЕСКОГО α -ДИОКСИМАТНОГО ЛИГАНДНОГО СИНТОНА НА КИНЕТИКУ ТЕМПЛАТНОГО СИНТЕЗА И РАЗЛОЖЕНИЯ В СИЛЬНО КИСЛЫХ СРЕДАХ МЕТИЛБОРАТНЫХ КЛАТРОХЕЛАТОВ ЖЕЛЕЗА(II)

А.Л. Помадчик^а, А.С. Белов^{а,б}, Я.З. Волошин^{а,б}

^аИнститут элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Россия

^бИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Россия

Фотометрическим методом изучена кинетика синтеза и разложения метилборатных макробициклических трис-диоксиматов железа(II) $\text{FeN}_x_3(\text{BCH}_3)_2$ и $\text{FeOx}_3(\text{BCH}_3)_2$ – клатрохелатных производных шести(ниоксим, H_2N_x)- и восьми(октоксим, H_2Ox)- членных алициклических α -диоксимов. Используя полученные кинетические зависимости были предложены общие пути образования этих клеточных комплексов. В первом случае, единственная лимитирующая стадия включает структурную перестройку полуклатрохелатного интермедиата $\text{Fe}(\text{HN}_x)_3(\text{BCH}_3)^+$, тогда как образование промежуточного немакроциклического трис-ниоксимата железа(II) и макробициклизация вышеупомянутого интермедиата под действием второй молекулы метилборной кислоты протекают значительно быстрее и не оказывают существенного влияния на общую скорость реакции синтеза. В случае макробициклического производного октоксима $\text{FeOx}_3(\text{BCH}_3)_2$, при сохранении общей схемы его образования, скорости всех этих трех стадий влияют на общую скорость реакции синтеза этого клатрохелата. Изучение разложения этих предварительно синтезированных клеточных комплексов $\text{FeN}_x_3(\text{BCH}_3)_2$ и $\text{FeOx}_3(\text{BCH}_3)_2$ в сильно-нокислых средах показало, что в среде 1,1 М серной кислоты константы скорости их разложения близки по величине, однако, при дальнейшем увеличении концентрации H_2SO_4 , константа скорости реакции разложения в случае комплекса $\text{FeOx}_3(\text{BCH}_3)_2$ возрастает значительно медленнее. Введение избытка метилборной кислоты приводит к уменьшению скорости разложения обоих комплексов, но влияние этого фактора в случае $\text{FeOx}_3(\text{BCH}_3)_2$ существенно больше. Таким образом, обнаружено значительное влияние природы α -диоксиматного лигандного синтона на кинетические параметры и общие кинетические схемы этих реакций, что было объяснено с использованием полученных данных PCA для этих клеточных комплексов железа(II) и таковых для исходных α -диоксимов.



Схема

[1] A. L. Pomadchik, A. S. Belov, E. G. Lebed, Ya. Z. Voloshin, *Russ.J.Inor.Chem.*, **2020**, 65, 1503–1512

[2] A.L. Pomadchik, A.S. Belov, E.G. Lebed, I.G. Belaya, A.V.Vologzhanina, Y.Z. Voloshin, *Molecules*, **2021**, ID: molecules-1245643.

(грант 20-03-00127).

e-mail: pom17@yandex.ru, as_belov@mail.ru, voloshin@ineos.ac.ru



КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ НИКЕЛЯ(II) И МЕДИ(II) С ТРИЭТИЛЕНТЕТРАМИНОМ И ДИЭТИЛЕНТРИАМИНПЕНТАУКСУСНОЙ КИСЛОТОЙ ПРИ СОВМЕШНОМ ПРИСУТСТВИИ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Т.В. Попова^a, Н.В. Щеглова^b

^aГосударственный гуманитарно-технологический университет, Орехово-Зуево, РФ

^bМарийский государственный университет, Йошкар-Ола, РФ

Определение совместимости лигандов, изучение влияния геометрического, стерического и электростатических эффектов на строение и устойчивость комплексных частиц в поликомпонентных растворах, содержащих несколько комплексобразующих реагентов, является актуальным направлением исследований в современной координационной химии. Перспективными для создания технологических растворов и функциональных материалов, получения веществ с высокой биологической активностью являются системы, одновременно содержащие полиаминополикарбоксилатные и полиаминные комплексобразующие реагенты [1-3].

В работе методом молекулярной адсорбционной спектроскопии проведено изучение процессов конкурирующего комплексобразования катионов никеля(II) и меди(II) в растворах, содержащих одновременно триэтилентетрамин (Триен) и диэтилентриаминпентауксусную кислоту (Дтра). Установлено, что независимо от кислотности среды в растворах тройной системы Ni(II)-Триен-Дтра с мольным соотношением компонентов 1:1:1 катионы никеля(II) координируются только анионами Дтра с образованием моноядерных протонированных и депротонированных комплексонатов ($\lg\beta([\text{NiH}_2\text{Dtpa}]^-)=5,9$; $\lg\beta([\text{NiHDtpa}]^{2-})=12,4$; $\lg\beta([\text{NiDtpa}]^{3-})=21,2$). Сопоставление спектральных характеристик растворов гомолигандных двойных систем Ni(II):Триен и Ni(II):Дтра (мольное соотношение 1:1) с тройной системой Ni(II):Триен:Дтра (1:1:1) в условиях широкого варьирования pH подтвердило полное соответствие оптических параметров растворов протонированных и депротонированных Дтра-хелатов никеля(II) и координационных частиц, которые формируются в тройной системе в аналогичных условиях. Даже двухкратный избыток полиаминного лиганда в растворах тройной системы Ni(II)-Триен-Дтра не способствует его координации катионами никеля(II).

В кислых средах ($\Delta\text{pH}<6,5$) тройной системы Cu(II):Триен:Дтра с мольным соотношением 1:1:1 хелатирование катионов меди(II) полиаминополикарбоксилатным лигандом является преимущественным ($\lg\beta([\text{CuH}_2\text{Dtpa}]^-)=11,2$; $\lg\beta([\text{CuHDtpa}]^{2-})=18,3$; $\lg\beta([\text{CuDtpa}]^{3-})=22,7$). При переходе в щелочные среды координируются катионами меди(II) оба лиганда с формированием равновесной смеси диэтилентриаминпентаацета меди(II) (74,5%) и триэтилентетраминного хелата меди(II) (25,5%). Тетрагональное искажение координационного полиэдра октаэдрической симметрии, обусловленное экваториальным расположением полиамина в координационной сфере, что характерно для катионов меди(II), определяет возможность координации и полиаминного лиганда Триен в смешаннолигандной конкурирующей системе, содержащей высокодентатный полиаминополикарбоксилатный хелат.

[1] G. F. Alabdullah, V. I. Kornev, *Chem. physics and mesoscopics*, **2016**, 18, 272-280.

[2] В. И. Корнев, Г. Ф. Алабдулла. *Журн. неорг. химии*, **2017**, 62, 1126-1132

[3] Н.В. Щеглова, Т.В. Попова. *Известия АН. Серия химическая*, **2020**, 9, 1771-1777.

e-mail: tvpopova45@yandex.ru, ecoanalit@marsu.ru



ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИЙ ТИТАНСОДЕРЖАЩИЙ ДИМЕТИЛГЛИОКСИМАТ НИКЕЛЯ

Проконова О.В.¹, Волчкова Е.В.¹, Фадеева И.В.²

¹РТУ МИРЭА- Российский технологический университет, Москва, РФ

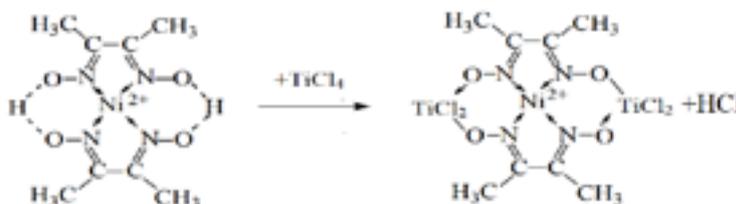
²ИМЕТ РАН имени А.А. Байкова, Москва, РФ

Титанат никеля (NiTiO₃) перспективен в качестве покрытия для снижения трения и повышения износостойкости деталей двигателей. Одним из способов его получения является разложение гетерометаллического титансодержащего диметилглиоксимата никеля. Преимуществом такого способа получения является возможность нанесения координационного соединения различными способами - окунанием в раствор, напылением или нанесением с помощью кисти на подложку. Основное преимущество получения титаната в результате термической обработки при 850 °С - однородность покрытия, получение частиц, размеры которого не превышают исходных, использование дешевого оборудования (муфельная печь и сушильный шкаф), а также получение кристаллической фазы NiTiO₃ без примесей [1].

Реакцию образования гетерометаллического титансодержащего диметилглиоксимата никеля проводили при комнатной температуре, путем взаимодействия диметилглиоксимата никеля (Ni(DH)₂) с тетрахлоридом титана в хлороформе. Процесс сопровождался выделением осадка с последовательным изменением его цвета от розового, характерного для исходного диметилглиоксимата никеля(II), до сиреневого и выделением кислых паров, предположительно, хлороводорода.

Синтезированное соединение исследовали методом ИК спектроскопии: наблюдалось наличие полос поглощения средней интенсивности в диапазоне 800-950 см⁻¹, которые были отнесены к Ti-O, Ti-Cl. Это свидетельствует об образовании связей между TiCl₄ и диметилглиоксиматом никеля через гидроксигруппы диметилглиоксима.

Из литературных данных известно, что диметилглиоксимат никеля(II) реагирует с Льюисовскими кислотами, в частности, с тетрахлоридом титана («жесткая» Льюисовская кислота), в стехиометрических соотношениях 1:1 [2].



[1] 2457182 Российская Федерация, МПК C01G 53/00 (2006.01), C01C 23/00 (2006.01), B82B 1/00 (2006.01), B82Y 99/00 (2011.01). Способ получения нанодисперсного титаната никеля/ Виктор В.В., Гладков В.Е./ Сериков А.С.; заявитель и патентообладатель(и): Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Челябинский государственный педагогический университет» - № 2015154756; заявка 21.12.2015; опубл. 02.03.2018.

[2] Chandra, R., & Singh, R. R. (1992). Reaction of Titanium Tetrachloride with Nickel(II) Bischelates of Some Oximes. Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry, 22(2-3), 311–320.

Благодарности – Работа выполнена по Госзаданию № №075-00328-21-00

e-mail: olgaprokopova1998@mail.ru, fadeeva_inna@mail.ru, volchkovaev@bk.ru



ХАЛЬКОГЕННАЯ СВЯЗЬ С УЧАСТИЕМ МЕТАЛЛА В АДДУКТАХ КОМПЛЕКСОВ ПЛАТИНЫ(II)

А.В. Рожков, М.В. Жмыхова, Е. А. Катленок

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, РФ

Комплексы платины(II) [Pt(ppy)(асас)] (**1**; асасН – ацетилацетон; рруН – 2-фенилпиридин) и [Pt(ppy)(tmhd)] (**2**; tmhdН – 2,2,6,6-тетраметилгептандион-3,5), были сокристаллизованы с донорами халькогенной связи (4-NC₅F₄)₂Ch (Ch = Se, Te) с образованием двух изоструктурных сокристаллизатов: **1**·½(4-NC₅F₄)₂Ch и **2**·⅔(4-NC₅F₄)₂Se и **2**·(4-NC₅F₄)₂Te. Рентгено-структурные данные для этих аддуктов и соответствующие теоретические расчеты методом DFT (PBE0-D3BJ) позволили зафиксировать халькогенную связь с участием металла, а именно Ch···dz²-Pt^{II} (ее энергия находится в диапазоне от –7 до –12 ккал/моль). В **1**·½(4-NC₅F₄)₂Ch связь Ch···dz²-Pt^{II} сопровождается взаимодействием C···dz²-Pt^{II}, тогда как в **2**·(4-NC₅F₄)₂Te обнаружилась чисто двухцентровая связь Te···dz²-Pt^{II}. Структура аддукта **2** с (4-NC₅F₄)₂Te в растворах CDCl₃ изучалась с помощью методов ЯМР ¹H, ¹³C, ¹⁹F, ¹⁹⁵Pt, ¹²⁵Te, ¹⁹F-¹H NOESY и диффузионного ЯМР. Результаты ЯМР-титрования ¹⁹⁵Pt и ¹²⁵Te подтвердили ассоциацию 1:1 комплекса **2** с (4-NC₅F₄)₂Te с расчетной константой 2,49·10⁴ М⁻¹ (ΔG = –5,98 ккал/моль). Данные изотермической калориметрии титрования хорошо согласуются с данными ЯМР-титрования (K_a = 1,9·10⁴ М⁻¹, ΔG = –5,7 ккал / моль).

Благодарности – Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 21-73-10030)

e-mail: iomcrozhkov@gmail.com



ПОЛИЯДЕРНЫЕ ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КОМПЛЕКСЫ РЗЭ И NI С АМИНОКИСЛОТАМИ

А.Р. Саварец, Ю.В. Логвиненко, В.Д. Долженко

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
химический факультет, Москва, РФ*

Редкоземельные элементы (РЗЭ) имеют широкую сферу применения благодаря своим уникальным магнитным и люминесцентным свойствам, в связи с этим разработка способов разделения РЗЭ является актуальной научной задачей. Трудности разделения РЗЭ возникают из-за близких химических свойств лантанидов в одинаковых степенях окисления, что приводит к сложности их разделения простыми химическими методами. Существующие на сегодняшний день методы разделения лантанидов основаны на многократном повторении процессов экстракции или ионного обмена и предполагают использование дорогих, химически неэффективных и неэкологичных соединений [1]. В качестве альтернативы можно предложить использование жесткого каркаса с полостью заданного размера, для селективного извлечения ионов лантанидов. Полиметаллические каркасы $\{M(AA)_2\}_6$ (где M – лантаниды и лантан, AA - аминокислота), стабилизированные крупными катионами отвечают заданным требованиям жесткости, однако в настоящий момент отсутствуют подходы для варьирования размеров полости [2]. Полученные ранее комплексы кристаллизуются с анионами содержащими РЗЭ [3].

В работе синтезированы новые катионные комплексы состава $[M\{Ni(AA)_2\}_6]^{3+}$, где AA - L-изолейцин, L-аспарагин, L-валин, L-серин, M – РЗЭ. Изучено изменение устойчивости катионного комплекса в растворе в ряду M, а также влияние природы растворителя на устойчивость комплексов $[M\{Ni(AA)_2\}_6]^{3+}$. Полиядерные гетерометаллические катионы выделены из раствора в виде солей с небольшими неорганическими анионами NO_3^- , ClO_4^- , PF_6^- , BF_4^- , Cl^- , I^- . Полученные соединения охарактеризованы методами РСА, РФА, ИК, ДТА, ICP-MS. Исследовано разделение РЗЭ с помощью комплексов $[M\{Ni(AA)_2\}_6]^{3+}$ с различными анионами. Показана высокая селективность данного метода. Изучена кинетика комплексообразования $[M\{Ni(Le)_2\}_6]^{3+}$, где Le - L-изолейцин.

[1] L. Wang, Z. Long, X. Huang, Y. Yu, D. Cui, G. Zhang, *Hydrometallurgy*, **2010**, 101, 41-47.

[2] S. Xiang, S. Hu, T. Sheng, L. Chen, X. Wu, *Controlled Assembly and Modification of Inorganic Systems*, **2009**, 161-206.

[3] S.I. Bezzubov, A.V. Churakov, Y.A. Belousov, A.A. Bilyalova, M.A. Lavrova, I.S. Zharinova, V.D. Dolzhenko, *Crystal Growth & Design*, **2017**, 17(3), 1166-1172.

e-mail: alekesander.savaretz@yandex.ru



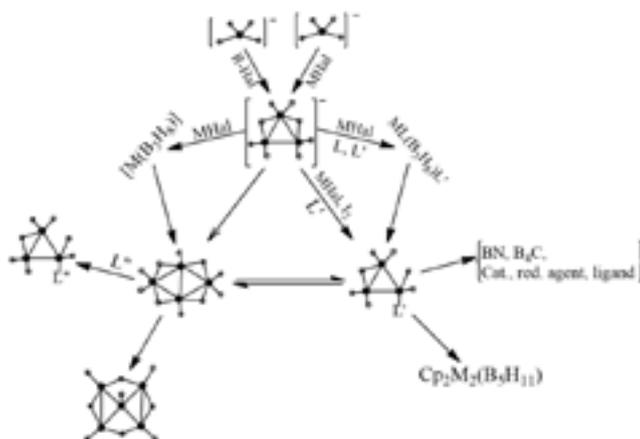
СИНТЕЗ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ОКТАГИДРОТРЕИБОРАТНОГО АНИОНА (1-) $[B_3H_8]^-$

Селиванов Н.А., Шуляк А.Т., Быков А.Ю., Жижин К.Ю., Кузнецов Н.Т.

Институт общей и неорганической химии РАН им. Н.С. Курнакова, Москва, РФ

Октагидротриборатный анион $[B_3H_8]^-$ представляет интерес в различных областях науки и техники. Соединения аниона $[B_3H_8]^-$ могут быть использованы в водородной энергетике, выступают в качестве прекурсоров для боридов металлов; кроме того данный анион является важным интермедиатом в реакциях синтеза высших полиэдрических борных кластеров из низкомолекулярного сырья.[1–4]

В данной работе была оптимизирована методика синтеза аниона $[B_3H_8]^-$. Так же был проведен ряд экспериментов с участием полученных солей:



Благодаря своей лабильной структуре октагидротриборатный анион вступает в различные реакции. Так он может выступать в качестве внутри- и внешнесферного лиганда в реакциях комплексообразования с различными соединениями переходных металлов. Так же он может участвовать в процессах электрофильно индуцируемого нуклеофильного замещения под действием галогенидов металлов. Помимо этого анион $[B_3H_8]^-$ способен подвергаться реакциям деструкции с образованием моно- и диборановых фрагментов с последующей их конденсацией как в более крупные борановые фрагменты так в высшие кластерные бороводороды $B_nH_n^{2-}$ ($n = 6, 10, 12$)

[1] Zhizhin K.Y. и др. Modern Aspects of the Chemistry of Complex Boron and Aluminum Hydrides // Russ. J. Inorg. Chem. 2010. Т. 55, № 14. С. 2128.

[2] Narayan S.H. Boron Science: New Technologies and Applications. Boca Raton: CRC Press, 2012.

[3] Hawthorne M.F. The Role of Chemistry in the Development of Boron Neutron Capture Therapy of Cancer // Angew. Chemie Int. Ed. English. 1993. Т. 32, № 7. С. 950–984.

[4] Klanberg F., Muetterties E.L. Chemistry of Boranes. XXVII. New Polyhedral Borane Anions, $B_9H_9^{2-}$ and $B_{11}H_{11}^{2-}$ // Inorg. Chem. 1966. Т. 5, № 11. С. 1955–1960.

Благодарности - Работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований

e-mail: goovec@yandex.ru



СЕЛЕКТИВНЫЙ РАТИОМЕТРИЧЕСКИЙ СЕНСОР НА ОСНОВЕ ТЕРБИЙ-ЕВРОПИЕВЫХ ТРИАЗОЛДИКАРБОКСИЛАТОВ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КАТИОНОВ ЦИНКА В РАСТВОРЕ

А.В. Сидорук, А.М. Лунев, Ю.А. Белоусов

*Московский Государственный Университет имени М.В.Ломоносова,
Химический факультет, Москва, Россия*

Координационные соединения лантаноидов широко применяются в качестве люминесцентных, сенсорных и магнитных материалов. Особое место занимают сенсоры на основе нескольких ионов лантаноидов, так как в случае двух излучающих центров один выступает в качестве внутреннего стандарта, а другой реагирует на наличие аналита. По соотношению их интегральных интенсивностей можно делать вывод о наличии и количестве того или иного катиона в растворе. Интенсивная люминесценция даже небольшого количества ионов лантаноидов позволяет использовать минимальное количество сенсора при исследовании, что значительно снижает стоимость экспериментов.

В настоящей работе была получена серия смешаннометаллических комплексов на основе тербия, европия и 1,2,3-триазол-4,5-дикарбоновой кислоты состава $\{(NMe_2H_2)[Eu_xTb_{1-x}(TDA)(HCOO)]0.5(H_2O)\}$, где $x = 0, 0.5, 1, 2.5, 5, 10, 15\%$. В результате сольвотермального синтеза в системе H_2O -DMF получена анионная каркасная структура, в порах которой находятся катионы диметиламония. Все полученные соединения изоструктурны и обладают яркой люминесценцией при облучении УФ-излучением. При добавлении раствора нитрата цинка разной концентрации цвет люминесценции всех комплексов менялся с красного на зеленый, что свидетельствует об увеличении вклада тербия в суммарный спектр люминесценции. На рисунке 1 приведена зависимость отношения интегральных интенсивностей двух излучающих центров от концентрации ионов Zn^{2+} в растворе.

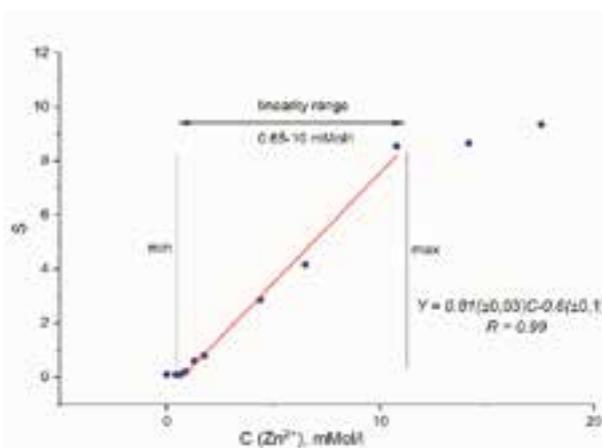


Рисунок 1. Зависимость аналитического сигнала от концентрации катионов цинка

Благодарности - Работа выполнена при поддержке РФФИ в рамках проекта № 19 03 00263

e-mail: avs_1999@mail.ru



SYNTHESIS AND STRUCTURE OF COMPLEXES STANUM(IV) WITH PRODUCTS OF DOUBLE CONDENSATION OF 2-AMINO BENZHYDRAZIDE AND R-BENZALDEHYDES (R = H, 4-N(CH₃)₂, 2-OH)

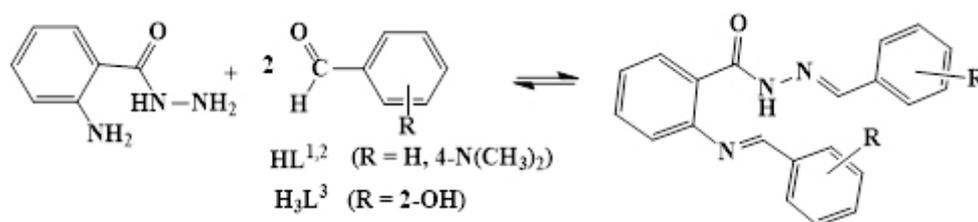
L.S. Skorokhod^a, N.V. Shmatkova^a, I.I. Seifullina^a, M.I. Gromovaya^b, S.I. Levchenkov^c

^aI. I. Mechnikov Odessa National University, Odessa, Ukraine

^bOdessa National Medical University, Odessa, Ukraine

^cSouthern scientific centre of the Russian Academy of Sciences, Rostov-on-Don, Russia

Interest in biologically active complex compounds of Sn(IV) with aroylhydrazones is due to the prospects for the creation of antimicrobial and antiviral agents on their basis. In the course of the systematic study, new products of double condensation of 2-NH₂-benzhydrazide and R-substituted benzaldehydes were synthesized:



In the process of their interaction with SnCl₄ in acetonitrile there were obtained chelates [SnCl₄(HL¹)] (I), [SnCl₄(L²·H)]·CH₃CN (II), [SnCl₃(HL³·H)] (III) (Fig). Characteristics I-III are established by a set of spectroscopic research methods taking into account the X-ray structural analysis of the solvate [SnCl₄(L²·H)]·CH₃CN·C₆H₅NO₂ (IIa).

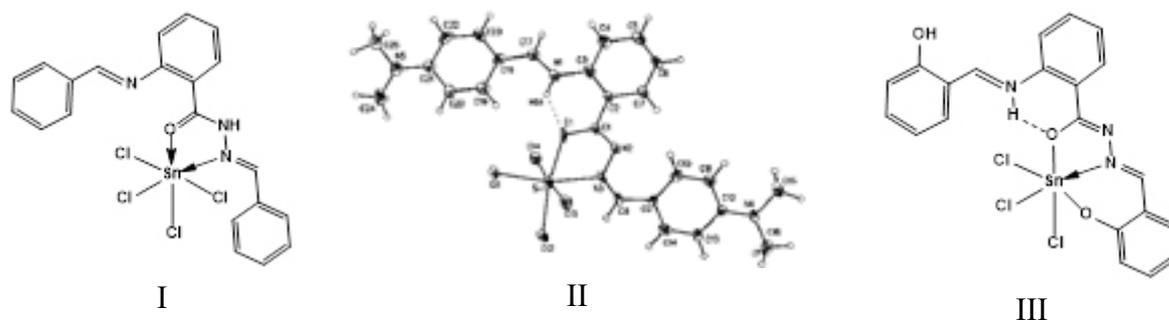


Fig. Structural schemes (I), (III) and molecular structure [SnCl₄(L²·H)] (II) in IIa

It was revealed that the type and structure of the complexes change depending on the presence and position (-I, + M effect of substituents R = 4-N(CH₃)₂, 2-OH) in the aldehyde fragment: in case R = H, a molecular chelate with O_(C=O)-N_(CH=N) is formed by coordination (I), for R = 4-N(CH₃)₂ and R = 2-OH – zwitterionic complexes with the enol form of the ligand and O_(C=O)-N_(CH=N) bidentate (II) and tridentate O_(C=O)-N_(C=N)-O_(Ph-O) are formed by coordination (III), respectively. The charge compensation on {SnCl₄ON⁻} (II), {SnCl₃O₂N⁻} (III) occurs due to the protonation of the azomethine atom N(1) of the C(17) = N(1) group of R-benzaldimine fragment with the formation of the hydrogen bond C(17) = N(1)H...O(1).

Acknowledgements - The authors would like to express their deepest gratitude to the A. A. Korlyukov, Doctor of Chemical Sciences, Leading Researcher laboratories for X-ray structural studies, A.N.Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of Russian Academy of Sciences.

e-mail: ^anshmatkova@ukr.net, ^aseiful@odessa.net, ^bmargo_odessa@ukr.net, ^cslevchenkov@sfn.edu

ИОНОСЕЛЕКТИВНЫЕ СВОЙСТВА ДИФОСФОРИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

С.С. Слободская^{a,b}, Г.С. Цебрикова^b, Е.Н. Пятова^c, И.С. Иванова^c, В.Е. Баулин^d, А.Ю. Цивадзе^b

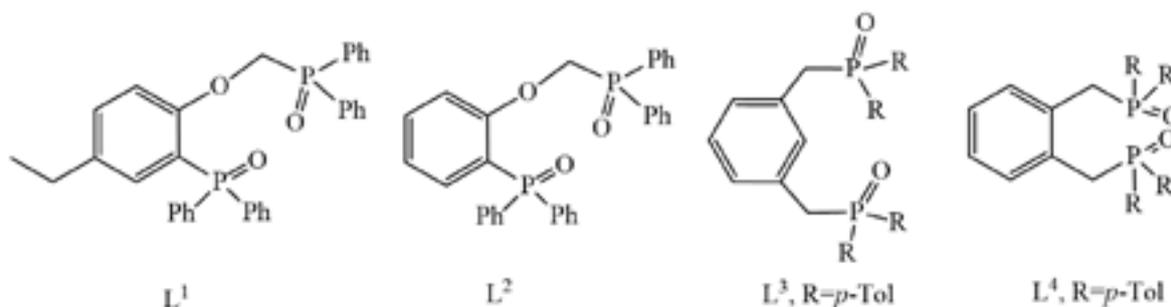
^aРоссийский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, РФ

^bИнститут физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, РФ

^cИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, РФ

^dИнститут физиологически активных веществ РАН, Черноголовка, РФ

Ациклические лиганды нейтрального типа с дифенилфосфорильными концевыми группами могут образовывать молекулярные комплексы с ионами различных металлов и органическими молекулами. Эта способность позволяет использовать их в качестве активных компонентов экстракционных систем, сорбентов импрегнированного типа и пластифицированных полимерных мембран ионоселективных электродов (ИСЭ). Установлено, что дифосфорильные соединения L¹-L⁴ обладают высокими ионоселективными свойствами по отношению к катиону кальция в ряду щелочных и щелочно-земельных металлов.



Потенциометрическая селективность к катиону кальция в ряду L⁴-L³-L²-L¹ возрастает. Впервые методом спектрофотометрического титрования в этаноле определены константы устойчивости комплексов данных органических соединений с нитратом кальция. Обнаружено, что в растворе образуются комплексы состава M:L = 1:1 и 1:2. Данные потенциометрических исследований сопоставлены с результатами расчетов констант устойчивости комплексов. Ионофорные свойства лигандов L¹-L⁴ определяются образованием комплекса ML₂ с достаточно высокой или средней устойчивостью.

Благодарности - Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 21-43-00020).

e-mail: owlo.o.34@gmail.com, tsebrikova@yandex.ru



СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ ОПТИЧЕСКИХ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЦИКЛОМЕТАЛЛИРОВАННЫХ КОМПЛЕКСОВ ИРИДИЯ(III) С N-БЕНЗИЛБЕНЗИМИДАЗОЛАМИ

Д.Е. Смирнов^{a,b}, С.И. Беззубов^a

^aИнститут общей и неорганической химии РАН им. Н.С. Курнакова, Москва, Россия

^bМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

Бис-циклометаллированные комплексы иридия(III) могут быть рассмотрены как потенциальная замена комплексам рутения(II) в качестве фотосенсибилизатора в солнечных элементах Гретцеля. На данный момент, основными проблемами внедрения этих комплексов является недостаточные коэффициенты экстинкции в видимой области спектра и высокие окислительно-восстановительные потенциалы

Ранее в нашей лаборатории были исследованы *бис*-ЦМК иридия(III), содержащие в качестве циклометаллированных (C[^]N) лигандов 2-арил-1-фенилбензимидазолы. Использование данных соединений в качестве C[^]N лигандов допускает вариацию заместителей только в арильном фрагменте лиганда. Заменяя C[^]N лиганды на 2-арил-1-бензилбензимидазолы, появляется возможность варьировать заместители как в бензимидазольном, так и в циклометаллированном фрагменте, что позволяет расширить уже существующие гипотезы о влиянии заместителей на свойства комплексов, однако усложняет синтез лигандов. В качестве дополнительного (N[^]N) лиганда был выбран 4,4'-дикарбокси-2,2'-бипиридин, применение которого оказалось успешным в рутениевых аналогах.

Практическая часть выполнялась в 4 этапа. Сначала в 2 стадии были синтезированы и охарактеризованы ¹H и ¹³C ЯМР-спектроскопией C[^]N лиганды. После этого, из IrCl₃·3H₂O были получены димерные нейтральные комплексы состава [Ir(C[^]N)₂Cl]₂, из которых при введении дополнительного лиганда были получены циклометаллированные комплексы иридия [Ir(C[^]N)₂(N[^]N)]⁺.

Полученные комплексы были охарактеризованы ¹H ЯМР, масс-спектроскопией высокого разрешения, ЦВА, ЭСП, люминесцентной спектроскопией. Для большинства комплексов были получены монокристаллы, изученные при помощи рентгеноструктурного анализа.

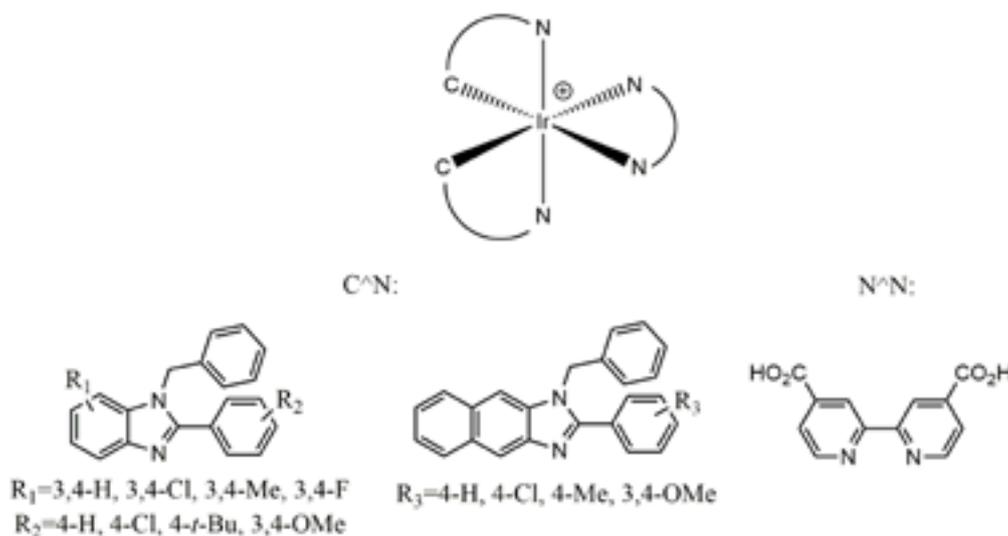


Рис. 1. Комплексы, исследуемые в работе.

ЦИКЛОМЕТАЛЛИРОВАННЫЕ КОМПЛЕКСЫ ИРИДИЯ(III) КАК СЕНСОРЫ НА pH

А.И. Соломатина, Е.Е. Лунёва, Д.О. Козина

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, РФ

Одним из ключевых параметров живой клетки и организма в целом является кислотность среды (pH). Параметр кислотности внутри живой клетки является показателем состояния и функционирования здоровых клеток, а также может указывать на появление развития патологии. В качестве люминесцентных зондов в микроскопии, и сенсоров на pH, в частности, в настоящее время широко используются флуоресцентные органические красители, такие как, например, комплексы иридия(III). В рамках работы была получена серия циклометаллированных комплексов иридия, фотофизические свойства которых чувствительны к кислотности среды, за счет протонирования/депротонирования ароматического азота имидазола в циклометаллированном лиганде (Рисунок 1). Соединения были охарактеризованы набором физико-химических методов анализа: ЯМР-спектроскопия, масс-спектрометрия, рентгеноструктурный анализ.

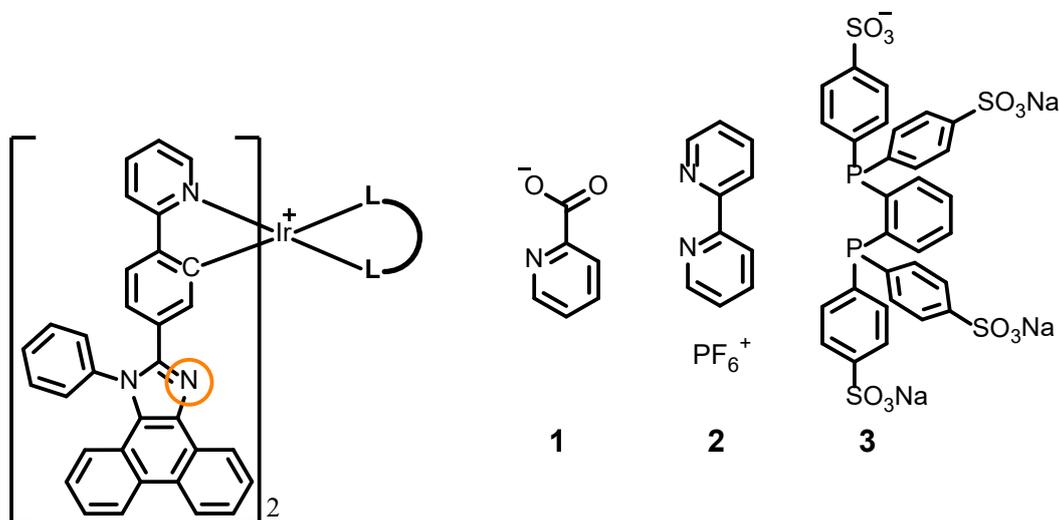


Рисунок 1. Структура целевых соединений

Были изучены фотофизические свойства комплексов в растворе, в частности исследовано влияние присутствия кислоты и щелочи на люминесценцию соединений в органических растворителях, а также исследовано влияние pH водного раствора на фотофизические свойства водорастворимого комплекса **3**. Результаты квантово-химических расчетов возбужденного состояния комплексов свидетельствуют о существенном вкладе орбиталей циклометаллированного лиганда в триплетное возбужденное состояние.

Благодарности – Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ МК-1953.2021.1.3 с использованием оборудования Научного Парка СПбГУ, ресурсные центры: «Магнитно-резонансные методы исследования», «Рентгенодифракционные методы исследования», «Оптические и лазерные методы исследования вещества», «Методы анализа состава вещества».

e-mail: nastisol@gmail.com, yevgeniyalunyova@gmail.com, kozina.d@yandex.ru



СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ ПАЛЛАДИЯ(II) С ФЕРРОЦЕНКАРБОНОВОЙ КИСЛОТОЙ

И.А. Стеблецова¹, М.А. Дюжева¹, И.А. Якушев²

¹Высший химический колледж РАН, Российский химико-технологический университет
им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

²Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

Впервые синтезированы и структурно охарактеризованы гетерометаллические комплексы палладия(II) с ферроценкарбоновой кислотой FcCOOH. Показано, что при взаимодействии моноядерного комплекса [Pd(Phen)(OOCMe)₂] [1] с FcCOOH легко происходит вытеснение ацетат-аниона из внутренней сферы и его замещение на ферроценкарбоксилат-анион с образованием железосодержащих молекулярных комплексов палладия, причем использование в качестве исходного соединения [Pd(Phen)(OOCMe)₂] позволяет получить гетеролигандный ацетатно-ферроценкарбоксилатный комплекс [Pd(Phen)(FcCOO)₂×Pd(Phen)(FcCOO)(OOCMe)] (**a**). Полностью замещенный [Pd(Phen)(FcCOO)₂] (**b**) получен исходя из ацетата палладия [Pd₃(OOCMe)₆] при его последовательной обработке избытком FcCOOH и 1,10-фенантролином. Обработка гетероядерных соединений FcCOOH также приводит к замещению мостиковых ацетатных групп, что показано на примере гетерометаллического комплекса [PdZn(μ-OAc)₄(H₂O)] [2]. В качестве продукта выделен триметаллический тетрагидрофуран-сольватный ацетатно-ферроценкарбоксилатный комплекс [PdZn(μ-OAc)₄((η⁵-C₅H₅)₂FeCOO)₄(H₂O)×2THF] (**c**).

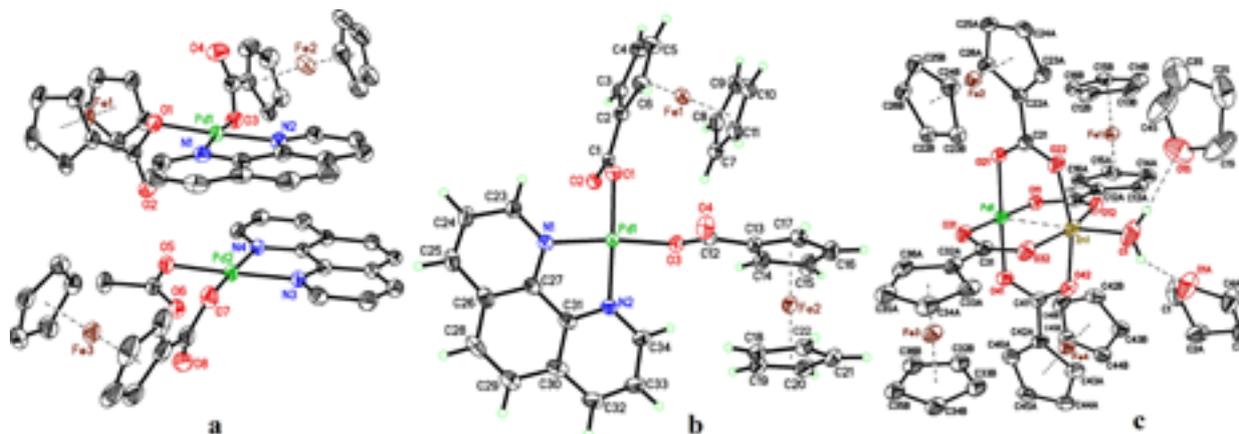


Рис. 1 — Молекулярные структуры для комплексов **a**, **b**, **c**.

[1] B. Milani, E. Alessio, G. Mestroni, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1994**, 13, 1903–1911.

[2] N.Yu. Kozitsyna, S.E. Nefedov, F.M. Dolgushin, *Inorg. Chim. Acta.*, **2006**, 359, 2072–2086.

Благодарности — Исследования проводились с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

e-mail: irinastabl@icloud.com, cs68@mail.ru, ilya.yakushev@igic.ras.ru.

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ДОПОЛНИТЕЛЬНОГО ЛИГАНДА НА СТРУКТУРУ И ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦИКЛОМЕТАЛЛИРОВАННЫХ КОМПЛЕКСОВ ИРИДИЯ (III) С 1,2-ДИФЕНИЛФЕНАНТРОИМИДАЗОЛОМ

С. Татарин^{a,b}, С. Беззубов^a

^aИнститут общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, Москва, РФ

^bМосковский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Москва, РФ

Уникальные физико-химические свойства циклометаллированных комплексов иридия (III), в частности, яркая люминесценция, термодинамическая и кинетическая устойчивость, настраиваемое в широких пределах время жизни триплетного возбужденного состояния определяют их популярность в качестве эмиттеров в фосфоресцентных светоизлучающих диодах.

Расширение сопряженной π -системы лигандов обычно считается эффективным инструментом для улучшения фотофизических свойств циклометаллированных комплексов иридия (III), однако использование 1,2-дифенилфенантроимидазолов в сочетании с ароматическим β -дикетоном привело к уменьшению стабильности целевых соединений [1]. Мы предполагаем, что замена дополнительного лиганда с дикетоната (который образует 6-членный металлоцикл) на производные 2,2'-бипиридина (с образованием 5-членного металлоцикла, соответственно) должна снизить напряжения в структуре, улучшая люминесцентные свойства комплексов.

В данной работе был синтезирован ряд циклометаллированных комплексов иридия (III) с 1,2-дифенилфенантроимидазолом и замещенными 2,2'-бипиридинами/ β -дикетонами. Тщательное структурное исследование целевых соединений наряду с изучением их оптических и электрохимических свойств позволяет установить влияние природы дополнительного лиганда и заместителей в нем на свойства комплексов. Наиболее многообещающие соединения будут протестированы в светоизлучающих диодах.

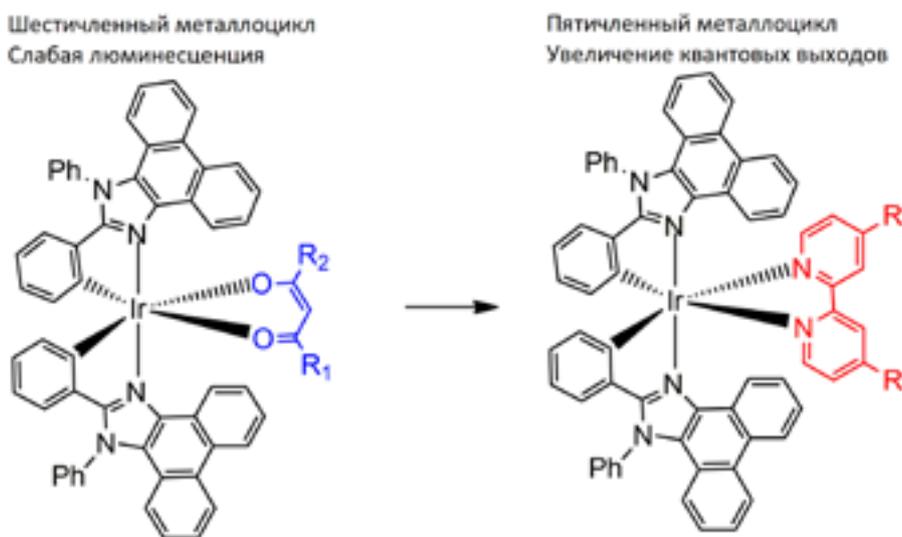


Схема 1. Рассматриваемые циклометаллированные комплексы иридия(III).

[1] S. Tatarin, P. Kalle, I. Taydakov, E. Varaksina, V. Korshunov and S. Bezzubov, *Dalton Trans.*, **2021**, 50, 6889-6900

e-mail: tatarin.sergei@yandex.ru



ДИМЕТИЛСУЛЬФИДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ОСМИЯ(IV) – ПРОДУКТЫ ТЕРМОЛИЗА СОДЕРЖАЩИХ ДМСО СОЕДИНЕНИЙ

О.В. Рудницкая, Е.В. Доброхотова, Т.А. Терёшина, Е.К. Култышкина, Д.С. Пшеничный

РУДН, Москва, РФ

Классический способ синтеза диметилсульфидных комплексов платиновых металлов непосредственной реакцией галогенидных комплексов с ДМСО в случае осмия не приводит к выделению диметилсульфидных комплексов. Для получения осмиевых комплексов используется другой путь, определяемый способностью ДМСО восстанавливаться до ДМС под действием восстановителей или при нагревании.

Ранее показано, что в результате нагревания $[\text{H}(\text{dms})_2]_2[\text{OsCl}_6]$ при 135°C образуется $[\text{OsCl}_4(\text{dms})_2]$ [1]. В данной работе представлены результаты изучения термоллиза комплексов осмия(IV) $[\text{H}(\text{dms})_2]_2[\text{OsX}_6]$ ($\text{X} = \text{Cl}$ **1**, Br **2**) и $[\text{H}(\text{dms})_2][\text{OsX}_5(\text{dms})]$ ($\text{X} = \text{Cl}$ **3**, Br **4**) [2,3].

Термический анализ соединений, проведенный в Q-режиме ($20\text{--}120^\circ\text{C}$), показал, что потеря массы начинается с $\sim 70^\circ\text{C}$ и наблюдается непрерывно в течение всего процесса нагревания. Суммарная убыль массы составила 30% (**1**), 22% (**2**), 25% (**3**) и 20% (**4**). На кривых ДТА фиксируются последовательные *эндо*- и *экзо*-эффекты, максимум первого *эндо*-эффекта наблюдается при 104°C (для **1**), 80°C (**2**), 106°C (**3**) и 78°C (**4**).

Для определения продуктов термоллиза и зависимости их состава и количества от условий взаимодействия проводили нагревание соединений **1-4** при разных температурах (для хлоридных комплексов в диапазоне $100\text{--}140^\circ\text{C}$, для бромидных – $80\text{--}120^\circ\text{C}$) в течение заданного времени или до постоянной массы. Во всех случаях получались неоднородные продукты. ЭСП остатков после нагревания в основном соответствовали поглощению бис(диметилсульфидного) комплекса осмия(IV) $[\text{OsX}_4(\text{dms})_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$).

Разделение остатков после нагревания проводили хроматографией растворов в этилацетате на силикагеле. Часть продуктов термоллиза не растворялась в ЭА, растворимость бромидных соединений была выше (оставалось 2-5%), нерастворимая часть остатков хлоридных комплексов, выдержанных при 140°C , доходила до 50%. Хроматографией остатков после термоллиза получено от двух до 5 фракций в хлоридных системах и до 4 фракций в бромидных.

Основные продукты термоллиза - диметилсульфидные комплексы осмия(IV) *транс*- $[\text{OsX}_4(\text{dms})_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$). Они образуются при термоллизе и соединений **1, 2**, содержащих протонированный ДМСО во внешней сфере, и соединений **3, 4**, содержащих не только внешнесферные, но и координированные к осмию молекулы ДМСО. В небольших количествах образуется биядерный комплекс $[(\text{dms})_2\text{Cl}_3\text{OsOOOsCl}_3(\text{dms})_2]$ с кислородным мостиком. Эти соединения выделены в кристаллическом виде и определено их строение методом РСА..

[1] Ю.Н. Кукушкин, В.К. Крылов, Ю.Е. Ларионова, *Журнал общей химии*, **1995**, 65(6), 881 – 883.

[2] О.В. Рудницкая, Е.К. Култышкина, Е.В. Доброхотова, И.В. Ананьев, *Коопд. химия*, **2014**, 40(12), 741–747.

[3] O.V. Rudnitskaya, E.V. Dobrokhotova, E.K. Kultyshkina, et al. *ChemistrySelect*, **2020**, 5(1), 330-334.

e-mail: rudnitskaya-ov@rudn.ru, tereshina-ta@rudn.ru.

НОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ МАРГАНЦА(II) НА ОСНОВЕ N-ГЕТЕРОЦИКЛОСодержащих ДИАЛКИЛФОСФИНОКСИДОВ

К. Тригулова, А. Касимов, Д. Исламов, А. Волошина, Э. Мусина, А. Карасик

Институт органической и физической химии
им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанский научный центр РАН, Казань, РФ

Комплексы переходных металлов на основе хелатных N,O-гибридных лигандов привлекают большое внимание во всем мире ввиду их потенциальной биологической значимости, а именно антибактериальной, противогрибковой, антиоксидантной и противоопухолевой активности [1]. Так, комплексы Mn(II) на основе ONNO тетрадентатных оснований Шиффа проявили активность по отношению к линиям клеток карциномы толстой кишки и гепатоцеллюлярной карциномы [2]. В данной работе представлен синтез новых комплексов марганца(II) на основе N-гетероциклоксо-содержащих диалкилфосфиноксидов (Схема 1) и изучена их цитотоксическая активность.

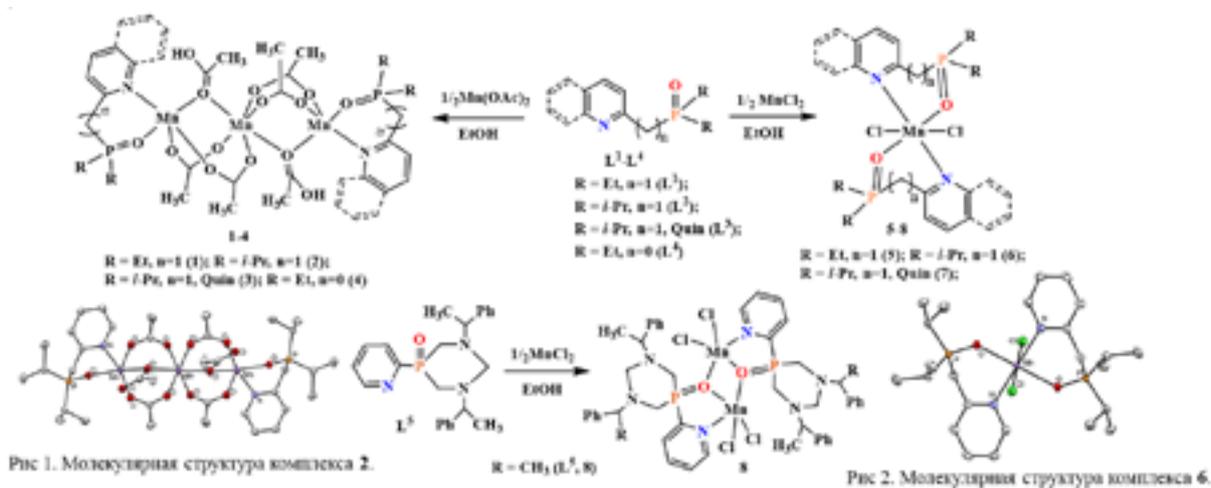


Схема 1. Синтез комплексов 1-8.

Взаимодействием лигандов L^1-L^5 с хлоридом или с ацетатом марганца(II) в спирте были выделены нейтральные комплексы 1-8, которые были охарактеризованы набором физико-химических методов анализа. Окончательная структура комплексов 2, 6 была установлена с помощью метода РСА (рис.1, 2), согласно которому ион марганца(II) имеет тетрагонально-пирамидальную (2) или октаэдрическую геометрию (6).

Соединения 1, 2, 4-8 были протестированы на цитотоксичность в отношении нормальных и раковых клеточных линий человека. Значения IC_{50} комплексов по отношению к раковой клеточной линии M-Hela находятся в диапазоне 48.3 - 100 μM по сравнению с тамоксифеном ($28.0 \pm 2.5 \mu M$), значение IC_{50} комплексов в отношении нормальных клеточных линий Chang liver составляет 61.1 - 100 μM , что свидетельствует о меньшей токсичности по сравнению со стандартным противораковым препаратом тамоксифеном ($46.2 \pm 3.5 \mu M$).

[1] X. Zhong et al. *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **2007**, 17, 3774-3777

[2] L. Abdel-Rahman et al. *J. Photochem. Photobiol. B*, **2017**, 170, 271-285

Благодарности – Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 20-33-90076.

e-mail: kamtri95@mail.ru



ПОЛУЧЕНИЕ ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ КАДМИЯ(II) С АНИОНАМИ ЗАМЕЩЕННЫХ МАЛОНОВЫХ КИСЛОТ

П.Ю. Хапаева, М.А. Шмелев, Ю.К. Воронина, Н.В. Гоголева, А.А. Сидоров, И.Л. Еременко

ИОНХ РАН, Москва, РФ

На сегодняшний день интенсивно исследуются вопросы синтеза координационных соединений, содержащих атомы двух металлов разной природы, связанных мостиковыми лигандами. Их необычные физико-химические свойства, фотолюминесценция, магнетизм, каталитическая активность, могут регулироваться природой металлов и лигандов. Так были взяты анионы малоновой кислоты, которые способны связываться всеми четырьмя атомами кислорода, играя как роль хелатирующего, так и мостикового лиганда. В случае d^{10} -элементов большинство структур получены для Zn, а о химии соединений Cd известно достаточно мало. Однако, биологическая активность кадмия вызывает большой интерес. Кроме того, энергетические уровни кадмия отличны от цинка [1], что может влиять на эффективность энергетического переноса на ион лантанида в комплексах при люминесценции, что перспективно для поиска новых фотолюминесцентных материалов.

Было выполнено варьирование природы заместителя аниона малоновой кислоты при синтезе комплексов кадмия-калия. Обнаружено, что в случае с cfdc-анионом или Phmal-анионом кристаллизуются только слоистые полимеры $[Cd(Xmal)(H_2O)]_n$. В то время, как кадмий-калийский комплекс выделяется только в реакции с диметилмалоновой кислотой $\{[K_2Cd(Me_2mal)_2(H_2O)_2] \cdot 4H_2O\}_n$. Возможно получение Cd-Tb комплексов только для диметилмалоновой и фенилмалоновой кислот путем обменной реакции при введении $Tb(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ в Cd-K системы. Выделены 2D-полимеры на основе моноядерных фрагментов с моно- и бисхелатной координацией малонат-анионов атомом лантанида, $\{[Tb_2Cd_3(Me_2mal)_6(H_2O)_8] \cdot MeCN \cdot 12H_2O\}_n$, $\{[CdTb(Phac)(Phmal)_2(H_2O)_4] \cdot (H_2O)\}_n$, связанных в полимер за счет мостиковой координации карбоксилата атомами кадмия. Причем в случае фенилмалонатного соединения происходит частичное декарбоксилирование Phmal в процессе реакции и в кристаллическую структуру входит дополнительный фенилацетат-анион, достраивающий координационное окружение Cd. Все синтезированные комплексы охарактеризованы по данным монокристалльного РСА, СНН-анализа, ИК-спектроскопии и РФА.

[1] Chi Y.-X., Liu Y.-Q., Hu X.-S., Tang X.-Y., Liu Y.-J., Jin J., Niu S.-Y., Zhang G.-N. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2015. V.1. P. 73-80.

Благодарности – Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 19-73-10181).

e-mail: polina.sinichkina@inbox.ru

ЦИКЛОМЕТАЛЛИРОВАННЫЕ БИЯДЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ PT(II) И PD(II) НА ОСНОВЕ ТРИДЕНТАТНЫХ ЛИГАНДОВ: ДИЗАЙН И ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Хистяева В.В.^{a,b}, Грачева Е.В.^a, Кошевой И.О.^b

^aСанкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

^bИнститут Восточной Финляндии, Йозенсуу, Финляндия

Плоскоквадратные циклометаллированные комплексы металлов d^8 конфигурации в последнее время привлекают особое внимание за счет своих необычных фотофизических свойств. Это специфичное поведение вызвано наличием слабых межмолекулярных взаимодействий (π - π взаимодействия, перекрывание d - d орбиталей), которые способствуют агрегации отдельных молекул, что в свою очередь приводит к изменению характера люминесценции. Так, для многих агрегатов характерно проявление фосфоресценции, время жизни которой составляет сотни микросекунд. На сегодняшний день в литературе представлены различные примеры подобных моноядерных комплексов на основе Pt(II) и Pd(II)[1,2]. При этом количество работ, описывающих поведение подобных биядерных систем, крайне ограничено [3]. В настоящей работе рассматриваются гомо- и гетерометаллические Pt(II) и Pd(II) комплексы на основе тридентатных циклометаллированных лигандов, их синтез и фотофизический потенциал.

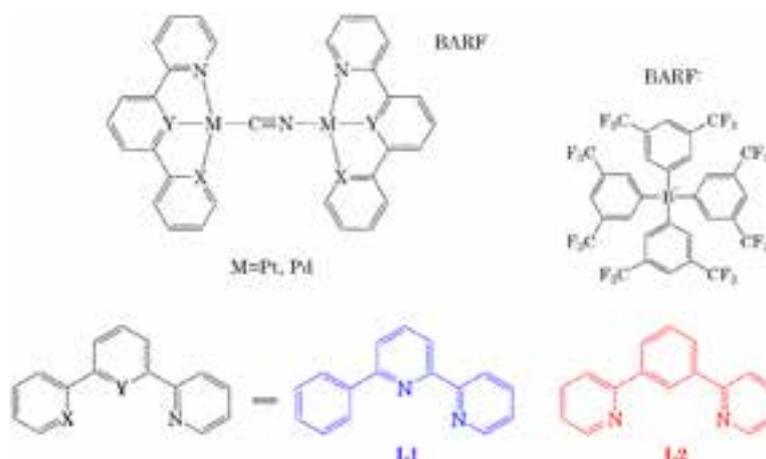


Рисунок 1. Структура биядерных комплексов на основе $N^{\wedge}N^{\wedge}C$ и $N^{\wedge}C^{\wedge}N$ лигандов

[1] Q. Zheng, S. Borsley, S. Cockroft, *Chem. Commun.*, **2020**, 56, 14705

[2] V. Sivchik, E. Grachova, I. Koshevoy, *Inorg. Chem.*, **2016**, 55, 3351–3363

[3] C. Zou, J. Lin, W. Lu, *Chem. Commun.*, **2018**, 54, 5319

Благодарности - Работа выполнена при поддержке гранта РНФ 21-13-00052 с использованием ресурсов центров Научно-парка СПбГУ: «Магнитно-резонансные методы исследования» и «Методы анализа состава вещества».

e-mail: v.v.khist@gmail.com, igor.koshevoy@uef.fi



НОВЫЕ ПОЛИДЕНТАНТНЫЕ 1,2-БИС(ИМИНО)АЦЕНАФТЕНЫ

В.В. Хризанфорова, Ю.Г. Будникова

Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанский научный центр РАН

Химия координационных и металлорганических соединений остается одной из наиболее бурно развивающихся областей, что обусловлено современными потребностями фундаментальной и прикладной химии. Популярностью среди хелатирующих лигандов пользуются редокс-активные и функционально-лабильные 1,2-бис(имино)аценафтенны (BIAN). В силу их неинноцентной природы, эти лиганды способны с легкостью принимать до четырех электронов, переходя при этом в устойчивые формы анион-радикала, дианиона, трианион-радикала и тетрааниона. Лёгкость вариации заместителей при атомах азота открывает возможность для получения полидентантных дииминовых лигандов. В рамках данной работы, был получен ряд новых 1,2-бис-иминоаценафтеннов, содержащих пиколиновый, аминокинолиновый и тиофеновый заместители при атомах азота. Была изучена реакция одно-электронного восстановления новых дииминовых лигандов металлическим натрием, в результате чего были получены полимерные цепочки $(\text{Na}^+ - \text{Ar-bian}^-)_n$, которые были охарактеризованы методом рентгеноструктурного анализа и изучены методами ЭПР, УФ спектроскопии. В результате одноэлектронного спектроэлектрохимического восстановления полидентантного биана образуется анион-радикал, идентичный $(\text{Na}^+ - \text{Ar-bian}^-)_n$.

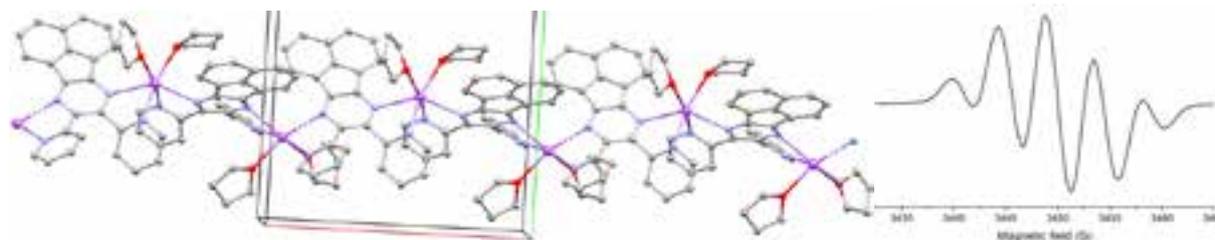


Рисунок 1. Структура комплекса $(\text{Na}^+ - \text{Ar-bian}^-)_n$ и его ЭПР спектр в ТГФ.

Благодарности – Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 21-73-10186



ОГРАНИЧЕНИЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ФОСФОМОЛИБДАТНОГО МЕТОДА ОПРЕДЕЛЕНИЯ АНТИОКСИДАНТНОЙ АКТИВНОСТИ ЭКСТРАКТОВ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ГЛУБОКИХ ЭВТЕКТИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

Н. Цветов

*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья
им. И.В. Тананаева Кольского научного центра РАН, г. Апатиты, РФ*

Глубокие эвтектические растворители (deep eutectic solvents, DES) представляют собой смесь двух, реже трех веществ, температура плавления которой значительно ниже, чем для индивидуальных компонентов. Такие свойства проявляются за счет образования прочных водородных связей между компонентами. Так один из компонентов выступает в роли донора водородных связей, а другой – акцептора. В качестве компонентов DES могут выступать четвертичные аммониевые основания, многоосновные органические кислоты, спирты, а также сахара [1]. DES могут успешно применяться для экстракции биологически активных соединений из растительного материала [2]. Важной характеристикой растительных экстрактов является антиоксидантная активность, которая определяется, например, с помощью фосфомолибдатного метода [3], основанного на образовании сложного по своей структуре комплекса фосфат-ионов и MoO_4^{2-} .

Целью настоящего исследования было выявление ограничений указанного метода в случае применения DES различного состава.

В ходе работы протестировано 12 различных DES на наличие реакции самих компонентов DES с реакционным раствором. Для этого 5 мкл DES приливали к 2 мл раствора 4 мМ молибдата аммония, 28 мМ дигидрофосфата калия в 0.6 М серной кислоте и выдерживали в течение 90 минут при 95°C. Затем измеряли экстинкции растворов на фотометре КФК 3-01 (ЗОМЗ) при длине волны 805 нм в кювете 5.140 мм. В результате было установлено, что DES, содержащие в своем составе фруктозу и сахарозу дают окрашивание с достаточно большой экстинцией (более 1200). Это делает невозможным применение указанного метода в присутствии фруктозы или сахарозы.

Полученные результаты будут полезны при выборе аналитических методов определения антиоксидантной активности экстрактов на основе DES.

[1] Tang B and Row K H Recent developments in deep eutectic solvents in chemical sciences *Monatshefte für Chemie - Chem. Mon.* **2013** 144 1427–54

[2] Cunha S C and Fernandes J O Extraction techniques with deep eutectic solvents *TrAC Trends Anal. Chem.* **2018** 105 225–39

[3] Prieto P, Pineda M and Aguilar M Spectrophotometric Quantitation of Antioxidant Capacity through the Formation of a Phosphomolybdenum Complex: Specific Application to the Determination of Vitamin E *Anal. Biochem.* **1999** 269 337–41

Благодарности – Работа выполнена в рамках темы НИР №0186-2021-0019 при частичной финансовой поддержке гранта Президента РФ МК-566.2020.11

e-mail: tvet.nik@mail.ru



СИНТЕЗ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 1,2-ДИКАРБА-ДОДЕКАБОРАНА И 1-КАРБА-ДЕКАБОРАТА С ПОМОЩЬЮ РЕКЦИЙ ПАЛАДИЙ-КАТАЛИЗИРУЕМОГО КРОСС-СОЧЕТАНИЯ

А.Шмалько^а, С. Ануфриев^а, К. Супоницкий^а, И. Сиваев^а, Р. Cendoya^б, D. Gabel^б

^аИнститут элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова, Российская Академия наук,
Москва, Российская Федерация

^бDepartment of Life Sciences and Chemistry, Jacobs University Bremen, Bremen, Germany

Интерес к развитию химии карборанов обусловлен возможностью получения новых соединений, пригодных для использования в самых различных областях, начиная с медицины и заканчивая созданием новых материалов. Различные заместители, связанные с карборановым остовом, способны оказывать существенное влияние на свойства исходных молекул карборанов, расширяя тем самым возможности применения материалов на их основе. Поэтому, несмотря на большое разнообразие уже известных производных карборанов и способов их получения, поиск новых остается важной задачей.

Палладий катализируемые реакции кросс-сочетания активно используются в органической химии для образования новых С—Х связей (Х = С, N, O, P, S). Однако относительно недавно методы кросс-сочетания были применены и к карборанам. Их галогенпроизводные могут служить субстратами для электрофильного кросс-сочетания с нуклеофилами в присутствии катализатора на основе палладия, что позволяет существенно расширить возможности функционализации карборанов.

В этом сообщении приведены примеры использования данного подхода для синтеза новых производных карборанов - нейтрального 1,2-дикарба-κ-клозо-додекаборана 1,2-C₂B₁₀H₁₂ и анионного 1-карба-κ-лозо-декабората [1-CB₉H₁₀]⁻.

Так, для 1,2-C₂B₁₀H₁₂ с помощью Pd-катализируемых реакций кросс-сочетания изомеров иодпроизводных с арилцинка-бромиды в мягких получен ряд арил-производных (Схема 1а), которые могут быть использованы в качестве строительных блоков для синтеза антикраун-эфиров на основе карборана.

Для тетрабутиламмониевой соли [1-CB₉H₁₀]⁻ было также получено йодное производное [6-1-1-CB₉H₁₀]⁻, которое использовали в реакциях кросс-сочетания с азотными нуклеофилами в присутствии палладиевого катализатора и лиганда «DavePhos» в условиях микроволновой активации (Схема 1б).

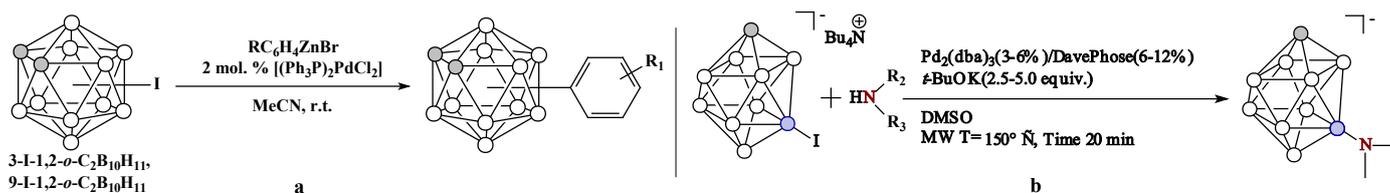


Схема 1

Благодарности – Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 21-13-00345

e-mail: akimBend@yandex.ru



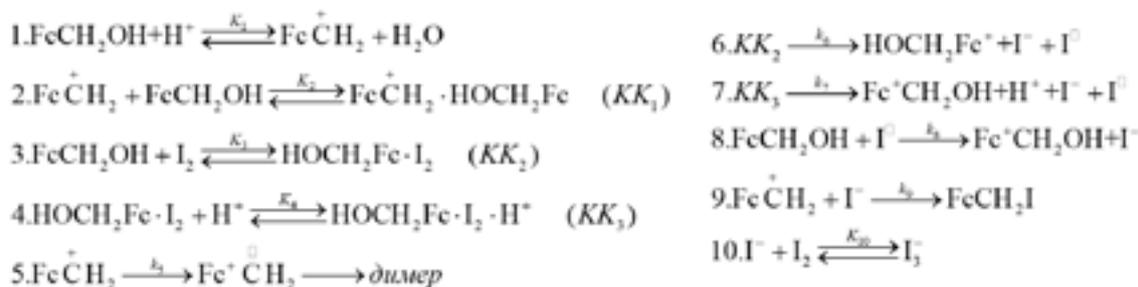
КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ОКИСЛЕНИЯ ФЕРРОЦЕНА И ФЕРРОЦЕНИЛМЕТАНОЛА ЙОДОМ В ПРИСУТСТВИИ И ОТСУТСТВИИ КИСЛОТЫ

Н. Шуклина, В. Фомин

ННГУ им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, РФ

Известно значительное число работ, в которых рассматриваются окисление ферроцена и его производных галогенам, однако практически все они посвящены установлению состава продуктов реакции.

В настоящем сообщении излагаются результаты изучения кинетики и механизма окисления ферроцена (Fc) и ферроценилметанола $FcCH_2OH$ йодом, который единственный из всех галогенов не разрушает ферроценовую структуру комплексов. Установлено, что в отсутствие кислоты кинетические закономерности окисления Fc и $FcCH_2OH$ и влияние природы растворителя на скорость окисления ($Diox < EtOH < MeCN$) мало чем отличаются друг от друга. В присутствии хлорной кислоты (HX) процесс окисления $FcCH_2OH$ йодом осложняется протонированием металлокомплекса, что проявляется уже в изменении порядка влияния растворителя на скорость процесса: $Diox > EtOH > MeCN$. Кинетический анализ обобщенной схемы процесса, приведенный ниже, свидетельствует о влиянии каждой из реакций окисления $FcCH_2OH$ йодом и его протонирования на скорость протекания другой, что обусловлено участием кислоты в обоих процессах.



В соответствии со схемой выражения для скорости накопления катиона ферроцена при протонировании $FcCH_2OH$ $W_{Fc^+}^+$ и его окислении йодом $W_{Fc^+}^+$ имеют вид:

$$W_{Fc^+}^+ = \frac{k_2 k_1 [FcCH_2OH]_0 [H^+]}{k_1 [H^+] + (k_{-1} [H_2O] + k_5 + k_9 [I^{\cdot}]) (1 + K_3 [I_2] + K_3 K_4 [I_2] [H^+])} \quad (1)$$

$$W_{Fc^+}^+ = \frac{2(k_6 K_3 + k_7 K_3 K_4 [H^+]) [FcCH_2OH]_0 [I_2]_0}{1 + \frac{K_1 [H^+]}{k_{-1} [H_2O] + k_5 + k_9 [I^{\cdot}]} + K_3 [I_2] + K_3 K_4 [I_2] [H^+]} \quad (2)$$

При $[HX]_0, [I]_0 \rightarrow 0$ и $[HX]_0, [I]_0 \rightarrow \infty$ уравнения (1) и (2) трансформируются в уравнения, которые подтверждают полученные зависимости скорости реакции от концентрации реагентов. Обсуждаются детали механизма.

e-mail: natashashyklina97@gmail.com, niih325@bk.ru



ПОЛИАМИНОПОЛИКАРБОКСИЛАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ КОБАЛЬТА(III) В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Н.В. Щеглова^a, Т.В. Попова^b

^aМарийский государственный университет, Йошкар-Ола, РФ

^bГосударственный гуманитарно-технологический университет, Орехово-Зуево, РФ

В настоящее время известно, что комплексные соединения кобальта(III) в N,O-координационном окружении являются эффективными катализаторами гомогенного окисления органических субстратов и обладают уникальными антибактериальными свойствами. В работе проведено исследование влияния строения полиаминополикарбоксилатных комплексообразующих реагентов на устойчивость хелатов кобальта в высокоокисленном состоянии, которое может быть достигнуто при введении реагента-окислителя - пероксида водорода в раствор, содержащий соль кобальта(II) и комплексон. При изучении процессов образования хелатов кобальта(III) с анионами иминодиуксусной (Ida), нитрилтриуксусной (Nta), этилендиаминтетрауксусной (Edta) и диэтилентриаминпентауксусной (Dtpa) кислот в водных растворах установлено, что гидролитическая стабильность хелатов ограничивается слабощелочными средами (8 – 9 единиц pH), а оптимальный для существования комплексных соединений интервал pH расширяется в области кислых сред по мере повышения дентатности аминокарбоксилатного лиганда [1 – 3]. Для интенсивно фиолетовых растворов хелатов кобальта(III) характерны дуплетные электронные спектры поглощения, в которых регистрируется полоса переноса заряда в области коротких длин волн (390 – 440 нм) и характеристические максимумы полос светополосения в области длин волн 535 – 570 нм. Показано также, что термодинамическая устойчивость хелатов кобальта(III) повышается с увеличением количества донорных атомов в составе аниона комплексообразующего реагента. Логарифмы констант устойчивости координационных частиц составов $[\text{Co}(\text{Ida})_2]^-$, $[\text{Co}(\text{Nta})_2]^{3-}$, $[\text{CoEdta}]^-$ и $[\text{CoDtpa}]^{2-}$ составляют 20,32; 30,57; 38,63 и 40,59 соответственно. Кроме того, при изучении процессов комплексообразования кобальта(III) с Ida было установлено, что применение пероксида водорода как окислителя не обеспечивает полноту окисления катионов кобальта(II). Иминодиацетат кобальта(III) может быть получен растворением тригидрата трикарбонатокобальтата(III) натрия в горячем водном растворе иминодиуксусной кислоты. Образующийся в растворе Ida-хелат кобальта(III) характеризуется устойчивостью в широком интервале значений pH, включая среды с высокой кислотностью ($\Delta\text{pH} = 0 - 8,1$).

[1] Н. В. Щеглова, Т. В. Попова, А. А. Яровикова, А. И. Шевченко, С. С. Ахтямова, С. Ю. Софьина. *Вестник КТУ*, **2016**, 19, 42-46.

[2] Н. В. Щеглова, А. И. Шевченко, Т. В. Попова, Т. В. Смотрина, С. Ю. Софьина. *Вестник КТУ*, **2016**, 19, 29-32.

[3] А. И. Шевченко, Н. В. Щеглова, Т. В. Смотрина, Т. В. Попова. *Изв. УНЦ РАН*, **2014**, 3, 91-93.

e-mail: ecoanalit@marsu.ru, tvpopova45@yandex.ru



ЗАОЧНЫЕ
ДОКЛАДЫ



ИЗУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ С ПОМОЩЬЮ МЕТОДОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

Г.К. Алиева, Г.А. Нуралиева, Ш.А. Кадирова

Национальный университет Узбекистана имени Мирзо Улугбека, Ташкент

Для определения относительной молекулярной массы и количественного изучения комплексов, образцы анализировали методом ВЭЖХ-масс-спектрометрии.

В ESI-MS спектрах комплекса $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ и L^4 наблюдаются четыре типа комплексных ионов: $[\text{NiL}^4_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]^+$, $[\text{NiL}^4_2(\text{CH}_3\text{COO})+\text{H}]^+$, $[\text{NiL}^4_2+\text{H}]^+$ и $[\text{NiL}^4(\text{CH}_3\text{COO})_2+\text{H}]^+$. Наиболее интенсивным в спектре является пик фрагмента лиганда $\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_3\text{S}^+$ ($m/z=101,2$) и HL^+ ($m/z=190,1$). В результате фрагментации M^{+*} возникают пики с $m/z=557,1$, $m/z=497,4$, что указывает на нахождение вокруг иона никеля двух молекул лиганда и одного ацетатного аниона. Характер фрагментации ESI-MS для комплекса $[\text{NiL}^4_2(\text{CH}_3\text{COO})]^+$ ($m/z = 497,4$) указывает на потерю иона CH_3COO^- и молекулы L , что соответствует нестабильному иону $[\text{NiL}^4_2+\text{H}]^+$, $[\text{NiL}^4(\text{CH}_3\text{COO})_2+\text{H}]^+$ с $m/z = 438,0$ и $m/z = 308,2$ со средней интенсивностью. На следующем этапе была отмечена фрагментация молекулы лиганда, что приводит к более стабильному иону $[\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_3\text{S}^+]$ с $m/z = 101,2$.

Результаты масс-спектрометрического исследования с электро распылительной ионизацией согласуются со строением комплексов $[\text{ZnL}^4_2(\text{NO}_3)_2]$ и $[\text{NiL}^4_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$ (схема), предложенным в на основании изучения электронных, ИК-спектров и PCA. Полученные нами данные позволяют сделать вывод о том, что метод масс-спектрометрического исследования с ионизацией может быть полезен для установления строения комплексов и типа координации лигандов.

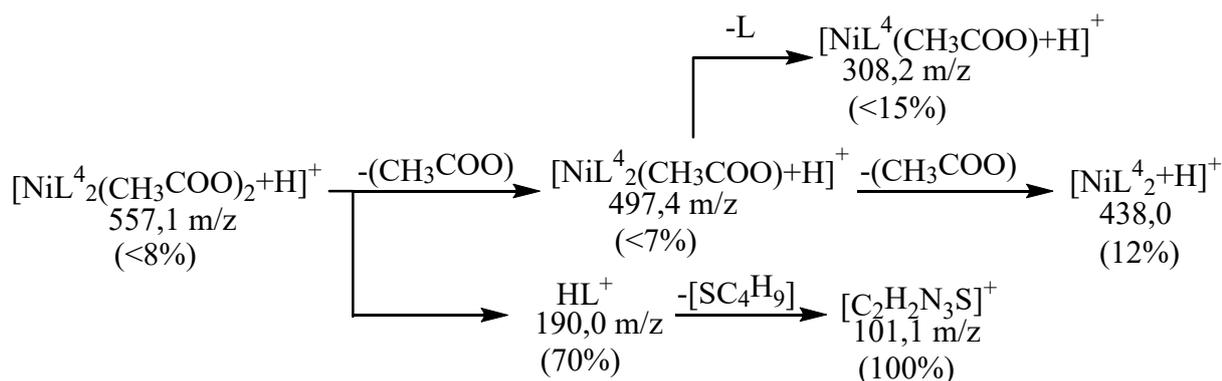


Схема. Фрагментация комплекса $[\text{NiL}^4_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$.

[1] G. Alieva, J. Ashurov, N. Mukhamedov, Acta Cryst., 2012. E68, 2833.

e-mail: nuralieva.guzal@mail.ru



ЦИАМЕЛУРАТЫ s-, p- и d-МЕТАЛЛОВ: СТРУКТУРНОЕ РАЗНООБРАЗИЕ КАК РЕЗУЛЬТАТ КИНЕТИЧЕСКОГО И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ РЕАКЦИЙ СИНТЕЗА

Л.А. Асланов^b, А. Избякова^a, В. Чернышев^{a,b}, В. Тафеенко^a

^aМГУ имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, РФ

^bИнститут физической химии и электрохимии РАН имени А.Н. Фрумкина, Москва, РФ

Результаты синтеза циамелуратов зависят от времени реакции. Метастабильная фаза $K_2Zn(C_6N_7O_3H)_2 \cdot 8H_2O$ (Zn5) получается, если ее изолировать от маточного раствора немедленно после ее образования. Другая метастабильная фаза $Zn(C_6N_7O_3H) \cdot 5H_2O$ (Zn10) кристаллизуется после настаивания реакционной смеси в течение 2 часов, причем фаза Zn5 превращается в Zn10 по механизму «кристалл-аморфик-кристалл». Термодинамически стабильная фаза $[Zn(H_2O)_6]$ $[Zn(C_6N_7O_3H)_2(H_2O)_4]$ образуется после отстаивания реакционной смеси в течение ночи. Фаза Zn5 состоит из ионов $[Zn(H_2O)_6]^{2+}$, калия и циамелурат-ионов, внесенных в систему с исходными реагентами. Вторая фаза Zn10 содержит единственный строительный блок $[Zn(H_2O)_5C_6N_7O_3H]$, образовавшийся в результате реакции комплексообразования. А термодинамически стабильная конечная фаза является продуктом изомеризации блока $[Zn(H_2O)_5C_6N_7O_3H]$ в два блока $[Zn(H_2O)_6]^{2+}$ и $[Zn(H_2O)_4(C_6N_7O_3H)_2]^{2+}$. Оказалось, что кристаллообразование циамелуратов разных металлов целесообразно рассматривать с позиций неклассической теории кристаллообразования. Кристаллизация циамелуратов, как правило, начинается с метастабильной модификации, потому что она образуется легче термодинамически стабильной модификации. Метастабильная модификация получается в результате кинетического контроля. Мы полагаем, что в ходе синтезов циамелуратов образуются мицеллы с двойным электрическим слоем, и они играют важную роль в зародышеобразовании и росте кристаллов солей циамелуровой кислоты. Мицеллы служат нанореакторами. Вышеизложенные результаты были подтверждены исследованиями других циамелуратов, а именно: $KM(C_6N_7O_3) \cdot 5H_2O$ (M=Co, Mn), $KMg(C_6N_7O_3) \cdot 5H_2O$, $KCu(C_6N_7O_3) \cdot 2H_2O$, $KM(C_6N_7O_3)_2 \cdot 6H_2O$ (M=Al, Cr), $Ca(C_6N_7O_3H) \cdot 6H_2O$, $Pb(C_6N_7O_3H) \cdot 3H_2O$. Синтез кристаллических циамелуратов различных металлов целесообразно рассматривать с позиции динамической комбинаторной библиотеки (ДКБ), которая состоит из 17 таутомеров циамелуровой кислоты, аквакомплексов металла и промежуточных продуктов комплексообразования. Кинетический контроль менялся на термодинамический изменением условий синтеза циамелуратов (повышением температуры, понижением концентраций реагентов и т.п.), но все реакции вели к получению кристаллических порошков. Кристаллические структуры полученных продуктов надежно расшифрованы по порошковым дифракционным данным.

Благодарности - работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 20-08-00097) и Программы развития МГУ имени М.В. Ломоносова.

e-mail: albinabushmeleva@mail.ru; aslanov@struct.chem.msu.ru



SYNTHESIS AND CRYSTAL STRUCTURE OF A HETEROMETALLIC HEXANUCLEAR $[\text{Ni}_4\text{Dy}_2]$ COMPLEX

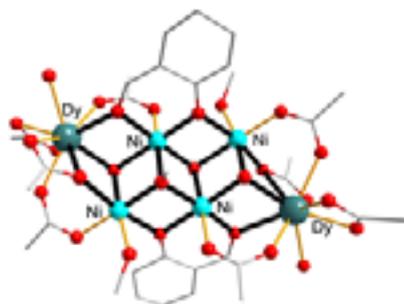
D. Dragancea^a, A. Mindru^a, I. Malaestean^b, S. Shova^a

^a*Institute of Chemistry, Chisinau, R. Moldova*

^b*Pridnestrovian State University, Tiraspol, Transnistria, Moldova*

A typical approach for the preparation of 3d–4f heterometallic compounds is based on a one-pot procedure, involving a mixture of 3d and 4f metal salts, and a carefully chosen of the bridging ligand. Salicylic aldehyde have been previously used for the synthesis of linear heterometallic Ln–M–Ln complexes (M = Mn^{II}, Co^{II}, Ni^{II}, Cu^{II}). It showed a versatile coordinating modes by using the bridging potential of its both aldehyde and hidroxil groups [1-3]. By exhibiting large anisotropy due to the second-order orbital angular momentum Ni^{II} ion is an appealing candidate for SMMs in Ln^{III}–Ni^{II} combination. Also, the presence of pivalate (trimethylacetate) as carboxylate source containing bulky donor tert-butyl substituents, would assure a high solubility in common solvents and allow to exploit the diversity of structural types formed by the carboxylate lgand.

Herein a hexanuclear heterometallic complex $[\text{Ni}_4\text{Dy}_2(\text{L})_2(\mu_3\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\mu_3\text{-OCH}_3)_2(\text{CH}_3\text{OH})_2(\text{O}_2\text{CCMe}_3)_8]$ (**1**), obtained from the reaction of dysprosium nitrate salt and nickel pivalate precursor $[\text{Ni}_2(\text{OH})_2(\text{O}_2\text{CCMe}_3)_4(\text{HO}_2\text{CCMe}_3)_4]$ [4] with salicylaldehyde



HL, is reported. Complex **1** was characterized by IR spectroscopy and single crystal X-ray crystallography. According to the crystallographic data complex **1** crystallizes in the triclinic space group P-1, $a = 14.8215(14)$, $b = 21.030(2)$, $c = 22.797(3)$ Å, $\alpha = 65.050(12)$, $\beta = 73.75(1)$, $\gamma = 79.994(8)$ °, $V = 6172.53$ Å³. The metal core $\text{Ni}_4\text{Dy}_2\text{O}_{10}$ comprising two Ni_2DyO_4 cubanes is held together by O atoms from two deprotonated salicylaldehyde ligands, coordinated in $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ bridging mode to two Ni and one Dy ions. Both oxygen atoms of the ligand fulfill the bridging function. Eight pivalate ions are coordinated in three different ways: *syn-syn* bridging, *syn-syn* symmetric chelate and chelating bridging. All four Ni^{II} ions are six-coordinated in distorted octahedral geometry. Either phenoxy, methoxy or hydroxy groups bridge nickel pairs, forming five edge-sharing Ni_2O_2 planes. Both dysprosium ions are coordinated by nine O atoms

from salicylaldehyde ligand, water molecule, pivalate anions, as well as from μ_3 -hydroxyl group. According to the calculations made with SHAPE software their coordination geometry can be described as a maffin.

[1] X.-L. Li, F.-Y. Min, C. Wang, S.-Y. Lin, Z. Liu, and J. Tang, *Inorg. Chem.*, **2015**, *54*, 9, 4337-4344.

[2] X.-L. Li, F.-Y. Min, C. Wang, S.-Y. Lin, Z. Liu and J. Tang, *Dalton Trans.*, **2015**, *44*, 3430-3438.

[3] J. Zhang, C. Li, J. Wang, M. Zhu, and Licun, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2016**, 1383-1388.

[4] G. Chaboussant, R. Basler, H.-U. Güdel, S. Ochsenein, A. Parkin, S. Parsons, G. Rajaraman, A. Sieber, A. A. Smith, G. A. Timco, R. E. P. Winpenny, *Dalton Trans.*, **2004**, 2758-2766.

e-mail: alexei.mindru@mail.ru, ddragancea@gmail.com, malaestean@yahoo.com, shova@usm.md



СМЕШАННО-ЛИГАНДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ТЕРБИЯ В МОЛЕКУЛЯРНОМ РАСПОЗНОВАНИИ БИОАКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

А. Галеева, Н. Селиванова, Ю. Галяметдинов

*Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Казанский национальный исследовательский технологический университет»,
Казань, РФ*

Комплексы лантаноидов, обладающие уникальными люминесцентными свойствами, находят широкое применение в качестве маркеров, оптических зондов и сенсоров для биоаналитических целей [1,2]. В последние годы при определении биоактивных соединений активно используют флуориметрический метод, основанный на сенсбилизированной люминесценции комплексов [3]. С целью поиска эффективных условий идентификации ибупрофена (Ibu) и аскорбиновой кислоты (АК), в частности увеличения чувствительности определения и понижении предела обнаружения флуориметрическим методом, в данной работе были изучены процессы комплексообразования и люминесцентные свойства комплексов тербия (III) с различными лигандами для молекулярного распознавания ибупрофена (Ibu) и аскорбиновой кислотой (АК). В качестве лигандов использовались: 1,10-фенантролин (Phen), трифторацетилацетон (ТФАС), ацетилацетон (АСАС). Установлен эффект динамического тушения для комплекса смешанного лиганда Tb(Phen) - АК. Значение константы бимолекулярного тушения составило $1,8 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$. Для улучшения растворимости, повышения устойчивости и увеличения аналитического сигнала солюбилизация хелатов Tb(III) осуществляли растворами различных типов ПАВ: неионных - $\text{C}_{12}\text{EO}_{10}$, C_{12}EO_4 , анионного – SDS, катионных – СТАВ, НТАВ. Выявлено дифференцирующее влияние солюбилизации разными типами ПАВ на время жизни комплекса Tb(Phen) - АК. Наибольшее время жизни наблюдается в мицеллах $\text{C}_{12}\text{EO}_{10}$. Исследованием влияния pH среды на люминесценцию комплекса установлено, что эмиссия наблюдается в диапазоне 5,4-9, с максимумом при 7-8. Таким образом, при оптимальных условиях, установленных для флуоресценции Tb(Phen), эффект тушения может быть эффективным инструментом для молекулярного распознавания АК с пределом обнаружения $7,4 \times 10^{-5} \text{ моль} \times \text{л}^{-1}$. На основе сенсбилизированной люминесценции смешаннолигандного комплекса Tb(Phen)-Ibu и эффекте динамического тушения в комплексе Tb(ТФАС)₃ - Ibu найдены пределы обнаружения ибупрофена - $5,3 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л}$ и $1,26 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л}$ соответственно. На основе данных ДРС показана эффективная солюбилизация комплекса растворами неионных ПАВ. Найдены pH диапазоны стабильной люминесценции исследуемых комплексов тербия. Благодаря простоте приготовления, коммерческой доступности и высокой чувствительности, получаемые флуоресцентные сенсоры могут являться эффективными системами для обнаружения биоактивных веществ.

[1] N. Selivanova, A. Galeeva, Y. Galyametdinov, *J. Phys. Chem. B: Biophysical Chemistry, Biomaterials, Liquids, and Soft Matter.*, **2012**, 16, 735–742.

[2] N. Selivanova, A. Gubaidullin, Y. Galyametdinov. *Colloids Surf., A*, 2021, **620**(5), 126570-126576.

[3] N. Selivanova, K. Vasilieva, Y. Galyametdinov, *Luminescence*, **2014**, 29(3), 202-210.

Благодарности - работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 20-73-10091.

e-mail: galeeva-alija@mail.ru, natsel@mail.ru, yugal2002@mail.ru.



КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА КОМПЛЕКСНОГО СОЕДИНЕНИЯ НИТРАТА КАДМИЯ С 2-АМИНО-1-МЕТИЛБЕНЗИМИДАЗОЛОМ

Д.С. Рахмонова, Б.С. Торамбетов, З.Ч. Кадилова, Н.А. Парпиев

Химический факультет, Национальный университет Узбекистана, Ташкент

В продолжении работ [1] по изучению структуры и свойств комплексных соединений 3d-металлов с производными бензимидазола нами синтезирован новый комплекс нитрата кадмия с 2-амино-1-метилбензимидазолом L.

Состав и строение синтезированного комплекса обсуждено на основании результатов элементного анализа и РСА.

Нами синтезирован комплекс состава M:L 1:2. Выход 69 %, Т.пл. 217-219°C.

Результаты элементного анализа: найдено / вычислено: С - 44.28/44.26 %, Н - 4.80/4.77 %, Cu - 20.66/20.56 %, N - 15.50/15.38%. Кристаллографические данные: $CdC_{20}H_{26}N_6O_5$, $M = 542$ г·моль⁻¹, белые кристаллы с моноклинной сингонией, пространственная группа Cc, $a = 8.996(2)$, $b = 17.094(3)$, $c = 14.475(3)$ Å, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 96.35(3)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, $V = 2212.3$ Å³, $Z = 4$.

Для комплекса $[CdL_2(Ac)_2] \cdot H_2O$ наблюдается аминная таутомерная форма, что подтверждено локализацией атомов водорода аминогруппы около экзо-циклического атома азота, при этом длины связей (C-NH₂ 1.43(4)-1.32(3); C=N 1.43(3)-1.36(3) Å) сильно искажены, вследствие перераспределения электронной плотности в процессе комплексообразования и наличия межмолекулярных взаимодействий. В структуре наблюдается псевдо-бидентатная координация ацетата и структура включает молекулу гидратной воды, связанную внутримолекулярной водородной связью с атомом кислорода ацетата, выступающего в качестве акцептора протона. Кадмий имеет октаэдрическую конфигурацию.

На рис. представлено строение комплекса ацетата Cd(II) с 2-амино-1-метилбензимидазолом.

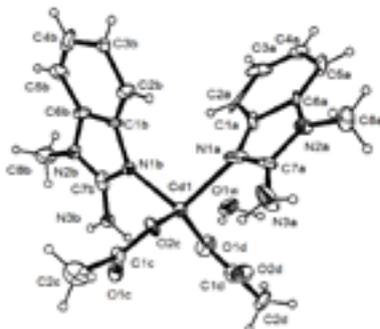


Рис. Строение комплекса ацетата Cd(II) с 2-амино-1-метилбензимидазолом

В структуре имеются внутримолекулярные водородные связи между экзо-аминогруппой 2-амино-1-метилбензимидазола и ацетатом, в которых в качестве акцепторов принимают участие атомы кислорода карбоксилатной группы. Межмолекулярные водородные связи способствуют образованию димеров комплексов и соединению их в ленты за счет внутри- и межмолекулярных связей NH...O, где кислород ацетатной группы является акцептором протонов аминогруппы гетероцикла.

[1] Kadirova Z.Ch., Rahmonova D.S., Talipov S.A., *Acta Cryst.* **2009**, E65, m819

[2] Razzoqova S.R., Kadirova Sh., Ashurov J.M., Rakhmonova D.S., Parpiev N.A. (*IUCr Data*) *Acta Cryst.* **2019**, Section E. m4.

e-mail: d.rakhmonova81@mail.ru, torambetov_b@mail.ru

СИНТЕЗ И ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ ПЛАТИНЫ(II) С ТЕТРАДЕНТАНТНЫМИ C[^]N*N[^]C ЛИГАНДАМИ

А.И. Соломатина, Ю.Р. Шакирова

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, РФ

Комплексы платины являются крайне перспективными люминофорами, которые находят широкое применение в OLED-технологиях, биоимиджинге, люминесцентной микроскопии, а также для создания сенсоров на определенные молекулы и параметры среды. Одним из активно развивающихся в последние годы направлений, является исследование плоско-квадратных комплексов платины с тетрадентатными конъюгированными лигандами. Считается, что такие соединения не претерпевают искажений в возбужденном состоянии, что приводит к существенному увеличению квантового выхода люминесценции таких соединений, по сравнению с комплексами с бидентатными и тридентатными лигандами.

В рамках данной работы была получена серия комплексов платины(II) с тетрадентатными несимметричными C[^]N*N[^]C-циклометаллированными лигандами (Рисунок 1). Состав и структура соединений была охарактеризована с помощью методов ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрии, рентгеноструктурного анализа. Фотофизические свойства соединений в растворе и кристаллическом состоянии были детально исследованы. Комплексы обладают высокими квантовыми выходами в дегазированном растворе, а положение спектра люминесценции варьируется от 550 до 800 нм.

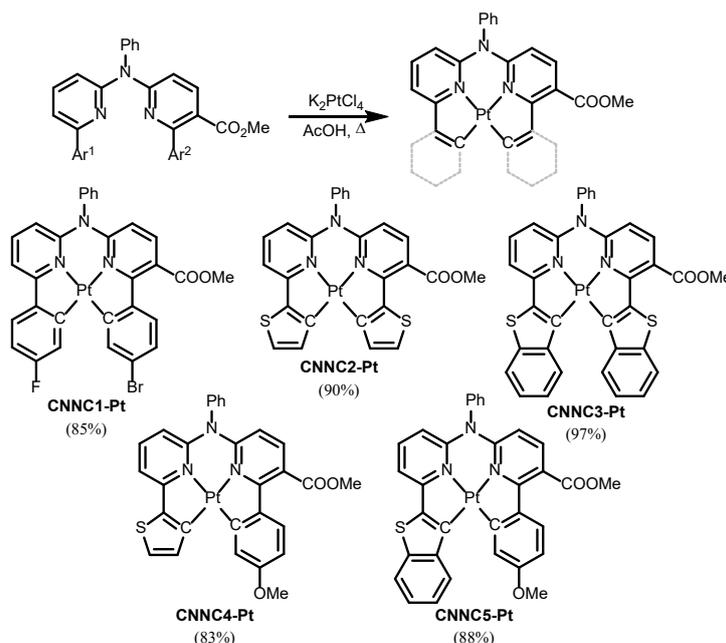


Рис. 1. Схема синтеза целевых комплексов платины(II).

Благодарности - работа выполнена при поддержке гранта РФФ 19-73-20055 с использованием оборудования Научного Парка СПбГУ, ресурсные центры: «Магнитно-резонансные методы исследования», «Рентгенодифракционные методы исследования», «Оптические и лазерные методы исследования вещества», «Методы анализа состава вещества».

e-mail: nastisol@gmail.com, degget2006@googlemail.com



ПРИМЕНЕНИЕ НАТИВНОГО И ПОЛИМЕРНОГО В-ЦИКЛОДЕКСТРИНОВ ДЛЯ УЛУЧШЕНИЯ ОСНОВНЫХ БИОФАРМАЦЕВТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЛЕФЛУНОМИДА

М. Агафонов^a, А. Гарибян^{a,b}, И. Терехова^a

^a*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, РФ*

^b*Ивановский государственный университет, Иваново, РФ*

В настоящее время разработка новых фармацевтических форм лекарственных соединений является одной из приоритетных задач научных исследований. Это связано, прежде всего, с наличием большого кластера социально значимых лекарственных соединений, которые не могут эффективно применяться из-за их низкой растворимости в воде. К таким соединениям относится лефлуномид – противоревматическое лекарственное соединение. На сегодняшний день проблема низкой водорастворимости всё чаще решается с помощью образования комплексов с более гидрофильными носителями, такими как циклодекстрины (ЦД), полимеры и др. В ходе развития данного направления б-циклодекстрин был модифицирован в полимерный, который совмещает в себе преимущества обоих классов соединений. Поэтому целью данной работы было изучение влияния полимерного и нативного β-циклодекстринов на основные биофармацевтические свойства лефлуномида.

Эффективную растворимость лефлуномида (LEF) в присутствии нативного и полимерного б-ЦД определяли методом изотермического насыщения при 25 °С в буферных растворах с физиологическим значением pH (1.6 и 6.8). Обнаружено, что добавление циклодекстринов приводит к повышению растворимости LEF в буферных растворах, при этом полимерный б-ЦД проявляет более сильный солюбилизирующий эффект по сравнению с природным б-ЦД. Повышение растворимости объяснимо включением гидрофобных молекул LEF в полость б-ЦД. На основе полученных фазовых диаграмм растворимости и подхода Хигучи и Коннора были определены константы устойчивости комплексов LEF с полимерным и нативным б-ЦД. Межмолекулярные взаимодействия в рассматриваемых системах были исследованы с помощью ¹H ЯМР спектроскопии. Проанализировано влияние строения циклодекстринов и pH среды на процессы комплексообразования.

e-mail: agafonov_m.a@mail.ru, ivt@isc-ras.ru



КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ЦИКЛОДЕКСТРИНОВ С ИММУНОСУПРЕССИВНЫМ ЛЕКАРСТВЕННЫМ СОЕДИНЕНИЕМ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ

М. Агафонов^b, Е. Делягина^a, И. Терехова^b

^aИвановский государственный университет, Иваново, Россия

^bИнститут химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия

Успех лечения аутоиммунных заболеваний носит временный характер и выражается в достижении более или менее выраженной ремиссии. Все существующие иммуномодуляторы требуют продолжительного периодического введения, иногда в больших дозировках, при этом они вызывают общее снижение иммунитета и ряд серьезных побочных эффектов. В связи с этим возникает необходимость поиска более эффективных лекарств.

Иммунодепрессантом последнего поколения является финголимод, имеющий принципиально новый механизм действия и представляющий собой модулятор сфингозин-1-фосфатных (S1P) рецепторов. Клинические исследования финголимода зарекомендовали его как весьма эффективный препарат. Однако, появились серьезные опасения в отношении его безопасности. Из-за низкой растворимости финголимода в водных средах для достижения терапевтического эффекта требуются большие дозировки препарата, что ведет к повышению токсичности и проявлению большого количества побочных эффектов. Поэтому, целью данного исследования является изучение возможности повышения растворимости финголимода посредством его комплексообразования с солюбилизаторами природного происхождения – циклодекстринами.

Методом изотермического насыщения была определена растворимость финголимода в растворах α -, β - и γ -циклодекстринов переменной концентрации. Установлено, что финголимод обладает хорошей растворимостью в кислой среде (pH 1.6) и практически не растворим в фосфатном буферном растворе (pH 7.4). Добавление циклодекстринов приводит к возрастанию растворимости финголимода в слабощелочной среде. Наибольшее солюбилизующее действие оказывают α - и β -циклодекстрины, тогда как эффект γ -циклодекстрина менее выраженный.

Методами ¹H ЯМР, УФ-спектроскопии и капиллярного электрофореза изучено комплексообразование финголимода с α -, β - и γ -циклодекстринами. Установлено, что циклодекстрины проявляют разное сродство к нейтральной и положительно заряженной формам финголимода. Стехиометрия комплексов была определена методом изолярических серий. Рассчитанные на основе полученных экспериментальных данных термодинамические параметры комплексообразования обсуждаются с точки зрения влияния строения реагентов и свойств среды на процессы образования молекулярных комплексов.

e-mail: katerina.chibunova@yandex.ru, agafonov_m.a@mail.ru, ivt@isc-ras.ru.



КООРДИНАЦИОННЫЕ УРАНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ НА ОСНОВЕ ГЛИЦИНА И АЛАНИНА

А.М. Аль-Карави, А.В. Князев, А.К. Алахмад

*Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет
им. Н.И.Лобачевского, Нижний Новгород, РФ*

Материалы на основе металлоорганических каркасов (МОК) имеют огромное значение в жизнедеятельности человека и могут использоваться в качестве датчиков, хранилищ для газа, люминесцентных материалов, катализаторов, систем доставки лекарств, систем беспроводной передачи заряда и в тонкопленочных устройствах. МОК обладают широким спектром свойств, которые делают их применимыми во многих передовых технологиях. Химическая промышленность старается удовлетворить все растущую потребность в производстве таких соединений, но есть ряд ограничений, связанных с поиском оптимальных структур синтезируемых МОК, условий эксплуатации, выбором металла и лигандов, останавливающих процесс развития. В данной работе мы изучили влияние температуры на структуры гибридных соединений на основе UO_2^{2+} и двух аминокислот – глицина (Gly) и L-аланина (Ala), а также их фазовые превращения и тепловое расширение при изменении температуры. Основная цель исследования - понять принципы построения МОК для получения материалов с заданной структурой, свойствами и функциями, что является актуальной задачей для современных материаловедов.

Синтезированы координационные соединения $[(UO_2)_3(Gly)_2(O)_2(OH)_2](H_2O)_6$ и $[(UO_2)_3(Ala)_2O(OH)_3](H_2O)_3NO_3$ с выходом 51 и 70 %, соответственно. Структуры веществ подтверждены методом рентгенофазового анализа и методом инфракрасной спектроскопии. Установлено, что параметры элементарных ячеек для соединений аланина: $a=12.13 \text{ \AA}$, $b=12.54 \text{ \AA}$, $c=16.02 \text{ \AA}$, $V=2200 \text{ \AA}^3$, и глицина: $a=b=18.86 \text{ \AA}$, $c=12.37 \text{ \AA}$, $V=3744 \text{ \AA}^3$, соответственно. Показано, что данные соединения до 300 К не претерпевают фазовых превращений. Для соединения $[(UO_2)_3(Ala)_2O(OH)_3](H_2O)_3NO_3$ определены зависимости параметров элементарной ячейки от температуры (в области от 150 до 325 К) и получены коэффициенты теплового расширения, которые составляют следующие значения: $\alpha_a=3.23 \cdot 10^{-5} \text{ (K}^{-1}\text{)}$, $\alpha_b=-2.37 \cdot 10^{-5} \text{ (K}^{-1}\text{)}$, $\alpha_c=0.0062 \cdot 10^{-5} \text{ (K}^{-1}\text{)}$. Таким образом, тепловое расширение соединения аланина является анизотропным. Кристаллографическая ячейка уранильного комплекса $[(UO_2)_3(Ala)_2O(OH)_3](H_2O)_3NO_3$ расширяется вдоль кристаллографического направления a , сжимается вдоль оси b , и практически не изменяется вдоль оси c .

Таким образом, предложенная методология синтеза координационных соединений урана позволяет получать металлоорганические каркасы глицина и аланина с нанопористой и плотноупакованной структурами, соответственно. Физико-химические исследования структур расширяют фундаментальные и практические знания в области получения и поведения уранильных МОК, являющихся картиной взаимодействия биоорганических молекул и урансодержащих отходов, что является актуальной задачей для современных химиков, экологов и биологов.

e-mail: alialqisi709@gmail.com



ИССЛЕДОВАНИЕ КОСВЕННЫХ ОБМЕННЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В МНОГОЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСАХ ЛАНТАНОИДОВ

А.Ю. Андреева, Д.А. Баширов, А.Д. Федоренко, С.Н. Конченко

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

В настоящее время изучение магнитных свойств и электронного строения комплексов, в которых присутствуют два и более взаимодействующих парамагнитных центров является актуальной задачей. Особое внимание уделяется взаимосвязи параметров обменных взаимодействий с особенностями строения многоядерных комплексов лантаноидов, поскольку понимание закономерностей изменения магнитных свойств таких систем важно, как ориентир для направленного синтеза наиболее перспективных объектов.

В данной работе экспериментальными и теоретическими методами исследованы магнитные свойства и электронное строение полиядерных комплексов лантаноидов – $[\text{Ln}_4(\text{dbm})_4(\text{O-btd})_6(\text{OH})_2]$, $[\text{Ln}_4(\text{dbm})_6(\text{O-btd})_4(\text{OH})_2]$, $[\text{Ln}_5(\text{dbm})_{10}(\text{OH})_5]$ ((dbm) – дибензоилметанат; (O-btd) – 4-гидроксо-2,1,3-бензогиадиазолат; Ln = Er, Dy). С использованием метода натуральных связевых орбиталей (NBO, BP86/TZ2P), рассчитано спиновое и зарядовое состояние атомов, проанализированы механизмы, по которым реализуются косвенные обменные взаимодействия.

На основе теоретических расчетов (DFT) было обнаружено, что во всех комплексах имеется спиновая плотность на мостиковых атомах кислорода, которая, в числе прочих факторов (длины связей Ln-O, степени ионности связей Ln-O) влияет на тип и величину косвенного обменного взаимодействия. Так же обнаружена корреляция между зарядовым состоянием на мостиковых атомах кислорода, величиной и типом обменного взаимодействия в комплексах эрбия: уменьшение абсолютных значений констант обменного взаимодействия коррелирует с увеличением электронной плотности на атомах кислорода в ряду $\text{Er}_4(\text{dbm})_6(\text{O-btd})_4(\text{OH})_2 \rightarrow [\text{Er}_4(\text{dbm})_4(\text{O-btd})_6(\text{OH})_2] \rightarrow [\text{Er}_5(\text{dbm})_{10}(\text{OH})_5]$.

e-mail: andreeva@niic.nsc.ru



ИМПЕДАНСНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ПЛЕНОЧНЫХ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСА ПАЛЛАДИЯ (II) С ЛИГАНДОМ N,N'-БИС(САЛИЦИЛИДЕН)БУТИЛЕН-2,3-ДИАМИН, [Pd(SaltMe)]

Л.П. Ардашева^{a,b}, А.Н. Борисов^b

^aВШТЭ СПбГУПТД, Санкт-Петербург, РФ

^bРГПУ им. А.И.Герцена, Санкт-Петербург, РФ

Изучение свойств комплексов переходных металлов 10 группы ПС с азометиновыми основаниями остается актуальным на протяжении уже многих лет. Как известно, исследуемые комплексы являются основой для электрохимически активных полимерных тонкослойных пленочных систем. В свою очередь, широкий спектр свойств, проявляемых пленками, делает перспективным их использование в качестве многофункциональных материалов.

Метод электрохимической импедансной спектроскопии, несмотря на сложность интерпретации результатов, широко используется для характеристики транспорта электрона и ионов фонового электролита в электропроводящих полимерах. Величины импеданса во всех экспериментах регистрировали в направлении от высоких до низких частот в широком интервале значений от 100 kHz до 10 mHz как функцию толщины полимерного слоя (синтез за 5, 10, 20, 30 и 50 циклов при $v_p = 0.1$ В/с), природы растворителя (CH_3CN , CH_2Cl_2), а также природы (Bu_4NClO_4 , Bu_4NPF_6 , Bu_4NBF_4 , Bu_4N -толуол-4- SO_3 , LiClO_4) и концентрации (0.05 – 2.0 М) фонового электролита.

Установлено, что концентрация электроактивного вещества поли[Pd(SaltMe)] на поверхности электрода линейно зависит от числа циклов полимеризации. Применение ЦВА при изучении электропроводности поли[Pd(SaltMe)], синтезированного из CH_3CN , позволяет сделать вывод, что это достаточно хорошо проводящий материал в растворе фонового электролита вплоть до потенциала 1.4 В. В то же время электропроводность пленки в CH_2Cl_2 значительно снижена.

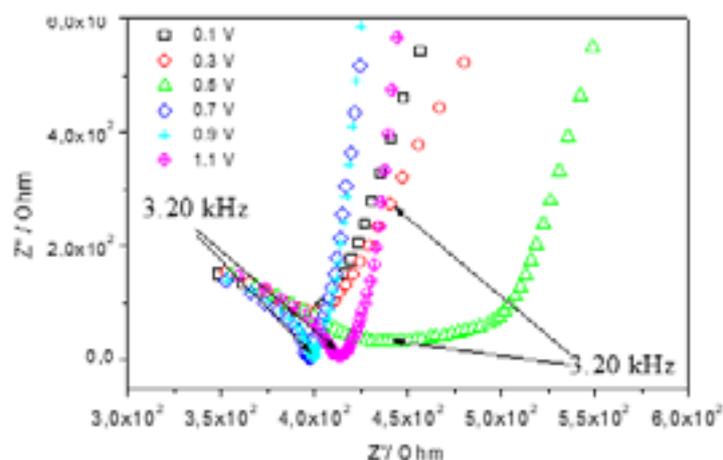


Рис. 1. Импедансные спектры Pt/поли[Pd(SaltMe)], синтезированного за 5 циклов полимеризации в 0.1 М ТБАРF₆/CH₃CN.

Полимеры, полученные из раствора CH_3CN (рис. 1), характеризуются незавершенным полукругом, отражающим сопротивление полимерной фазы при высоких частотах. Второй неполный полукруг обнаруживается при потенциале $E = 0.3$ В и может быть, интерпретирован как признак емкостного сопротивления двойного слоя фонового раствора, замкнутого в порах пленки. Результаты ЭИС позволили сделать вывод о более высоком сопротивлении пленок, синтезированных из CH_2Cl_2 , в сравнении с синтезированными из раствора CH_3CN . Было высказано предположение о влиянии растворителя на внутреннее структурирование полимера. Также было установлено, что наименьшее ионное сопротивление полимерной пленки в обоих растворителях связано с наиболее высоким приложенным потенциалом. Однако данный переход от пленки, обладающей более высоким сопротивлением к форме с меньшим его значением, происходит при более высоких потенциалах в CH_2Cl_2 по сравнению с CH_3CN .

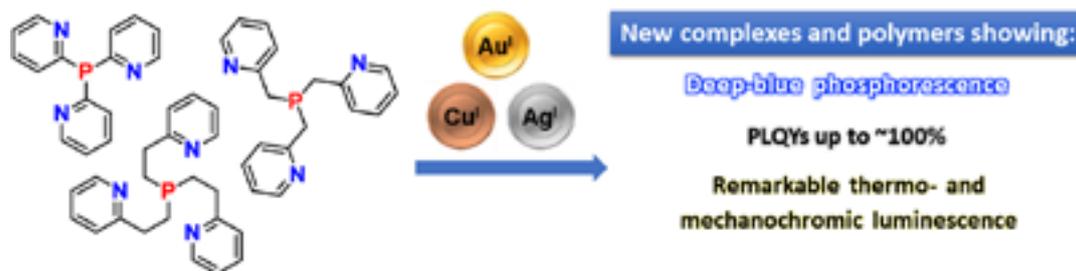
NEW LUMINESCENT SYSTEMS BASED ON COPPER SUBGROUP METALS AND P,N,N',N''-LIGANDS: DESIGN, SYNTHESIS AND PHOTOPHYSICAL PROPERTIES

A.V. Artem'ev, A. Baranov

Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry, Novosibirsk, Russian Federation

Currently, coinage metal (Au, Ag, Cu) complexes attract a growing interest owing to their fascinating structures, fundamental significance, and potential application. In particular, because of the ability to the manifestation of TADF or fast phosphorescence at room temperature, these complexes are now considered as promising emissive materials for OLEDs of 2nd and 3rd generations, respectively (PhOLEDs and TADF OLEDs). Another intriguing feature of Cu(I), Ag(I), and Au(I) complexes lies in the sensitivity of their photoluminescence to external stimuli (temperature, pressure, mechanical stress, volatile organic compounds), making these compounds prospective “smart” materials for luminescent thermometers, sensors, security papers, and mechanohistory indicators.

In the report, we present an original approach to the design of highly emissive Cu(I), Ag(I), and Au(I) complexes based on exploiting of C_3 symmetric P,N,N',N''-ligands such as tris(2-pyridyl)phosphine, tris(2-picoly)phosphine, and tris[2-(pyridin-2-yl)ethyl]phosphine. The photophysical properties of the complexes obtained are discussed.



In the report, it will be discussed:

- luminescent Cu(I) complexes based on tris(2-pyridyl)phosphine and similar ligands [1-3];
- unprecedented polynuclear Ag(I) complexes supported by tris(2-pyridyl)phosphine and square-planar Ag(I) complexes with tris(2-pyridyl)phosphine oxide [4-6];
- deep-blue emissive Au(I)-Ag(I) and Au(I)-Cu(I) clusters based on tris(2-picoly)phosphine;
- vapor- and thermochromic Cu(I) complexes based on tris[2-(pyridin-2-yl)ethyl]phosphine [7].

[1] A. Baranov, A. Berezin, ..., and A. Artem'ev, *Dalton Trans.*, **2020**, 49, 3155-3163.

[2] A. Artem'ev, E. Pritchina, N. Gritsan, ..., *Dalton Trans.*, **2019**, 48, 2328-2337.

[3] A. Artem'ev, M. Davydova, A. Berezin, ..., *Inorg. Chem.*, **2020**, 59, 10699-10706.

[4] A. Artem'ev, P. Tolstoy, A. Gushchin, ..., *Dalton Trans.*, **2017**, 46, 12425-12429.

[5] A. Artem'ev, M. Ryzhikov, A. Berezin, ..., *Inorg. Chem. Front.*, **2019**, 6, 2855-2864.

[6] A. Artem'ev, A. Berezin, ..., H. Yersin, *Inorg. Chem. Front.*, **2019**, 6, 3168-3176.

[7] A. Baranov, N. Gritsan, ..., A. Artem'ev, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2021**, 60, 12577-12584.

Acknowledgments - this work was financially supported by the Russian Science Foundation (project No. 21-73-10110).

e-mail: chemisufarm@yandex.ru



EFFECT OF SURFACTANT ON STABILITY AND CHEMICAL COMPOSITION OF Me^{2+} -NICOTINIC ACID/PYRIDOXINE-WATER COMPLEXES

L.R. Harutyunyan^a, A. Gazaryan^b, R. Harutyunyan^c

^aArmenian National Agrarian University, Yerevan, Armenia

^bVanadzor State University, Vanadzor, Armenia

^cYerevan State University, Yerevan, Armenia

Nowadays, the study of complex formation problems in the systems of biometal-bioligand-water in the presence of surfactant becomes more actual, because the biometals together with bioligands are included in the composition of complexes which play efficient role in the processes of vital activity and, at the same time, the ternary complexes are the closer models of biological systems. The study of complex formation in the system metal ion (Mn^{2+} ; Cu^{2+} ; Co^{2+} ; Zn^{2+})-nicotinic acid/pyridoxine-anionic surfactant sodium pentadecylsulfonate (SPDS)-water reveals that the presence of SPDS is decreasing the stability of complexes which is a very important factor for applicability of complexes. It is also established that the SPDS effect on composition of complexes: in the presence of SPDS more molecules of nicotinic acid/pyridoxine are included in the complexes. The molecules of SPDS exist in the outside layer of complexes. The structural formulas of Co^{2+} -nicotinic acid-water complexes in the absence and presence of SPDS are presented in Fig.1

Table 1. Values of stability constant of Me^{2+} -nicotinic acid/pyridoxine-water in the absence and presence of SPDS.

	β	
	in the absence of SPDS	in the presence of SPDS
Mn^{2+} -pyridoxine-water	$1.05 \cdot 10^5$	$2.50 \cdot 10^2$
Co^{2+} - pyridoxine-water	$1.54 \cdot 10^7$	$7.91 \cdot 10^6$
Cu^{2+} - pyridoxine-water	$4.70 \cdot 10^5$	$8.31 \cdot 10^3$
Zn^{2+} - pyridoxine-water	$1.61 \cdot 10^7$	$3.20 \cdot 10^5$
Co^{2+} -nicotinic acid-water	$5.01 \cdot 10^6$	$7.91 \cdot 10^4$
Cu^{2+} - nicotinic acid-water	$3.23 \cdot 10^6$	$5.01 \cdot 10^5$

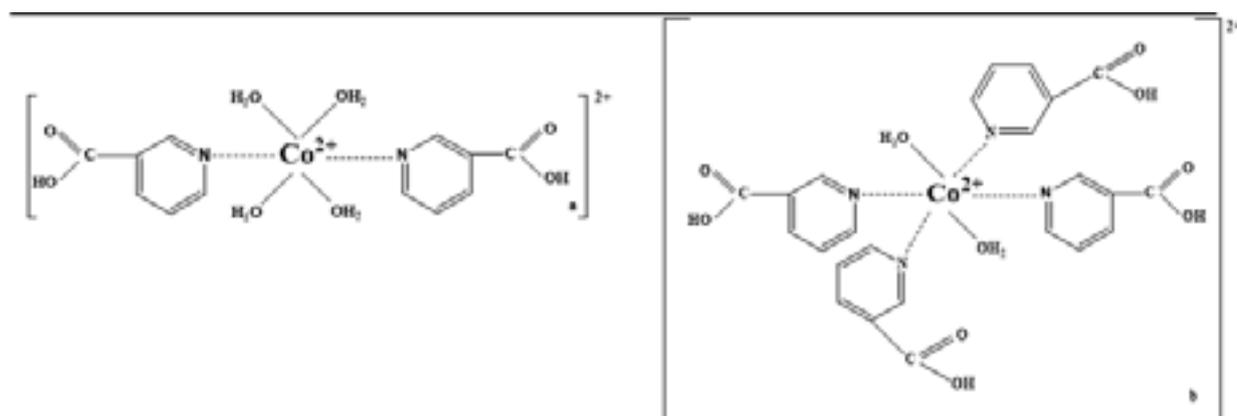


Fig. 1. Structural formulas of Co^{2+} -nicotinic acid-water complexes in the absence (a) and presence of SPDS (b).

e-mail: a.l.harutyunyan@anau.am, c.romik@ysu.am

КОМПЛЕКСЫ d- И f-ЭЛЕМЕНТОВ С АЗОМЕТИНОВЫМИ ПРОИЗВОДНЫМИ 4-АЦИЛПИРАЗОЛ-5-ОНОВ И ИХ МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

Ю.И. Балуда^a, А.Н. Гусев^a, М.А. Крюкова^b, К.А. Бабешкин^c, Н.Н. Ефимов^c,
М.А. Кискин^c, I. Nemes^c

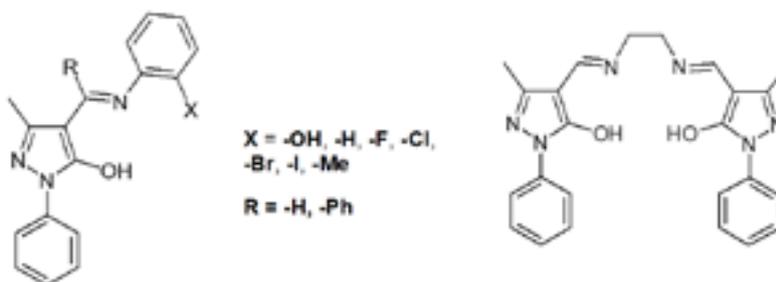
^aКрымский федеральный университет им. В.И. Вернадского, Симферополь, РФ

^bСанкт-Петербургский государственный университет, СПб, РФ

^cИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, РФ

^cCentral Europe Institute of Technology, Brno, Czech Republic

Основания Шиффа – широко применяемый в координационной химии класс лигандов. Их достоинствами является простота синтеза, доступность исходников (карбонильных соединений и аминов) самого различного строения, что обеспечивает богатство координационных возможностей, а также устойчивость их и образуемых ими комплексов. Настоящая работа посвящена исследованию комплексообразования d- (Ni, Co) и f-металлов (Tb, Dy, Gd, Ho, Er, Sm, Eu) с азометинами на базе гетероциклических карбонильных соединений – 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она и 4-бензоил-3-метил-1-фенилпиразол-5-она, а также магнитных свойств полученных веществ.



На основе лиганда, полученного конденсацией 4-формилпиразол-5-она и 2-аминофенола, и карбоксилатов никеля синтезирована серия псевдокубановых комплексов состава $(Et_3NH)_2[Ni_4L_4(RCOO)_2]$, где R = Me, 'Bu, $-CCl_3$. В данных соединениях реализуется как антиферромагнитный обмен между ионами Ni – через мостиковые атомы кислорода, так и ферромагнитный – через карбоксилатные мостики. Использование лиганда – производного 4-бензоилпиразол-5-она приводит к образованию водородно-связанного димера $(Et_3NH)(H_3L)[Ni_2L_2(HL)_2]$.

Комплексообразование лигандов на основе 4-ацилпиразол-5-онов и 2-замещенных анилинов с ацетатом кобальта(II) ведет к образованию тетракоординированных соединений тривиального состава CoL_2 . Благодаря сильному искажению координационного полиэдра комплексы обладают высокой магнитной анизотропией и молекулярным магнетизмом, в т.ч. в нулевом поле, а U_{eff} достигает 66 К. Установлена корреляция между степенью искажения и релаксационными характеристиками.

Реакцией производного 4-формилпиразол-5-она и 1,2-этилендиамина с нитратами лантанидов были получены катионно-анионные комплексы $[Ln(DMF)_2(H_2O)_2L][LnL_2]$. Высокая анизотропия катионной (предположительно) частицы приводит к тому, что для соединений Tb и Dy наблюдается медленная магнитная релаксация с достаточно высокими барьерами перемагничивания: для диспрозия он равен 256 К при $H_{dc} = 0$.

e-mail: yury.baluda@yandex.ru



КОМПЛЕКСЫ НИКЕЛЯ(II) С РЕДОКС-АКТИВНЫМ ЛИГАНДАМИ НА ОСНОВЕ ГАЛОГЕНСОДЕРЖАЩИХ КАТЕХОЛАЛЬДИМИНОВ

С.В. Барышникова, А.И. Поддельский

*ФГБУН Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева
Российской академии наук, Нижний Новгород, РФ*

В химии комплексов фенолятных лигандов особое место занимают пирокатехины. Данный класс соединений образует множество устойчивых координационных соединений практически со всеми известными металлами и находит применение в медицине, биохимии и катализе. Отличительной особенностью пирокатехинов является способность участвовать в двухэлектронном окислении и при этом образующиеся продукты как одно-, так и двухэлектронного окисления (о-бензосемихиноны и о-бензохиноны) являются относительно устойчивыми соединениями. Введение различных заместителей в ароматическое кольцо лиганда позволяет широко варьировать потенциалы переходов между различными редокс-активными формами комплексов металлов, что в свою очередь влияет на каталитическую и окислительно-восстановительную активность комплексов.

В связи с этим, для получения комплексов никеля(II) с дополнительным акцепторным заместителем (фтор, хлор, бром, йод) в арильном кольце пирокатехинового лиганда, проведена реакция обмена соответствующего замещенного пирокатехина с ацетатом никеля (II) в среде метанола (Рис. 1). Полученные комплексы представляют собой мелкокристаллические малорастворимые в большинстве органических растворителях светло-желтые продукты.

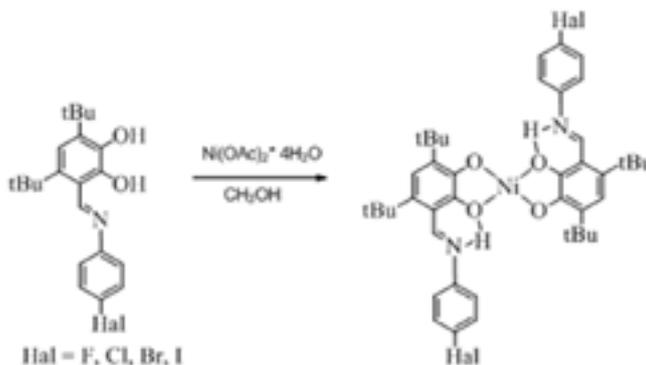


Рис. 1

Строение хелатных комплексов никеля(II) исследовали методами ИК, ^1H , ^{13}C ЯМР - спектроскопией, элементным анализом.

Благодарности – работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам Президента Российской Федерации (стипендии Президента Российской Федерации молодым ученым и аспирантам № СП-2139.2021.1)

e-mail: baryshnikova@iomc.ras.ru



O-N,N-DIMETHYLAMINOBENZYL COMPLEXES OF RARE-EARTH METALS WITH POLYDENTATE AMIDINATE LIGANDS IN THE CATALYSIS OF CONTROLLED ISOPRENE POLYMERIZATION

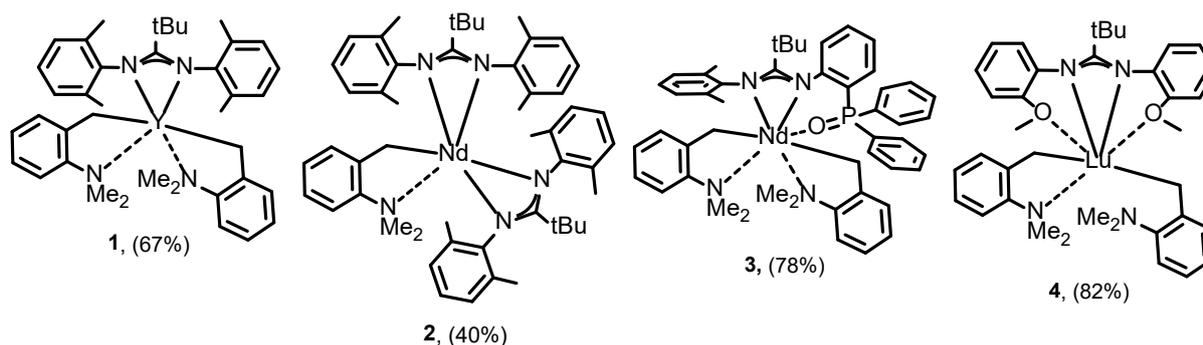
O.A. Basalova^a, A.A. Trifonov^b

^a*G. A. Razuvaev Institute of Organometallic Chemistry of Russian Academy of Sciences, Nizhny Novgorod, RUSSIA*

^b*A.N.Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of Russian Academy of Sciences, Moscow, RUSSIA*

The development of efficient and selective catalysts for the polymerization of readily available raw monomers in order to obtain high-quality polymeric materials has been the subject of long-standing research by research teams. The production of synthetic polyisoprene is one of the promising areas for the use of lanthanide-based catalysts. Synthetic polyisoprene is an essential elastomer and is widely used in the creation of artificial rubbers and compositions based on them. Optimization and development of new catalytic systems, the polymerization of isoprene, is of both fundamental and applied interest for creating materials with desired rheological properties.

A series of new *o*-N,N-dimethylaminobenzyl complexes of lanthanides (Y, Nd, Lu) were obtained and structurally characterized.



Bis-(*o*-N,N-dimethylaminobenzyl) complexes turned out to be effective catalysts for isoprene polymerization in ternary systems **1, 3, 4** / $[[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]]$, $[\text{PhNHMe}_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]]$ / AlR_3 ($\text{AlR}_3 = \text{Al}^i\text{Bu}_3$, $\text{Al}^i\text{Bu}_2\text{H}$, AlMe_3). These systems provide good rates and stereoselectivity of the polymerization process, allowing predominantly *cis*-1,4 polyisoprene. In addition, the obtained polymer samples have high molecular weights and moderate molecular weight distribution.

Acknowledgements – the authors thank the Russian Science Foundation Grant No. 20-73-10037

e-mail lesek93@mail.ru



ОРИЕНТАЦИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ НЕМАТИЧЕСКОГО ЖИДКОГО КРИСТАЛЛА И ЕГО КОМПОЗИТА С КВАНТОВЫМИ ТОЧКАМИ В МИКРОФЛЮИДНОМ КАНАЛЕ

А.Н. Безруков, В.В. Осипова, Ю.Г. Галяметдинов

Казанский национальный исследовательский технологический университет

Жидкокристаллические системы с люминесцентными свойствами являются перспективными материалами для биоанализа и медицинской диагностики [1]. Возможность управления поведением жидких кристаллов с помощью таких факторов, таких как скорость течения, делает данные материалы привлекательными для использования в микрофлюидных устройствах [2].

В настоящей работе методами поляризационной и флуоресцентной микроскопии исследовано поведение нематического жидкого кристалла ЖК-1289 и его композита с квантовыми точками в микрофлюидном канале шириной 200 мкм. Скорость сдвига ЖК фазы в микроканале регулировали с помощью шприцевых насосов, задавая объемный расход в диапазоне от 0,1 до 10 мкл/мин.

Показано, что при объемном расходе более 0.5 мкл/мин наблюдается ориентирование молекул ЖК фазы вдоль оси микроканала (Рис. 1а) и равномерное распределение квантовых точек по объему композита (Рис. 1б). В данном режиме работы линейная скорость потока в микроканале составляла более 400 мкм/с.

При объемном расходе менее 0.5 мкл/мин скорость сдвига становится недостаточной для ориентирования молекул ЖК-фазы (Рис. 1в). В данных условиях наблюдается агрегация квантовых точек (Рис. 1г).

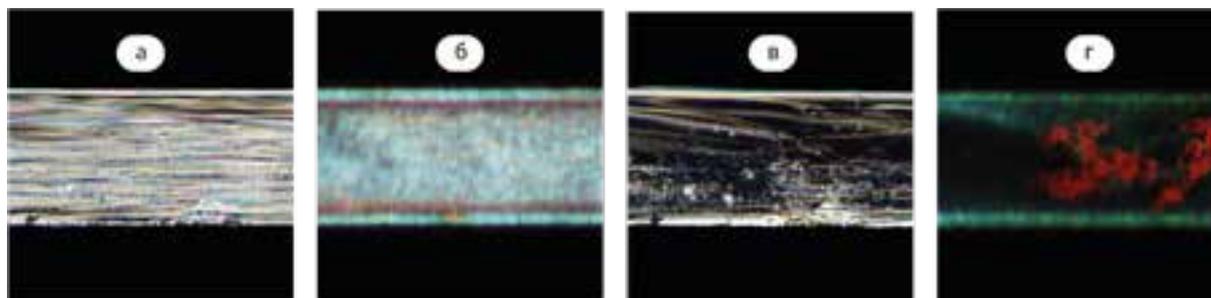


Рис. 1. Ориентационное поведение ЖК-1289 в микроканале (а,в) и распределение квантовых точек в объеме ЖК-фазы (б,г) при различных скоростях сдвига.

Выявленные эффекты являются обратимыми. Переход между ориентированным и неориентированным состояниями происходит в узком диапазоне объемных расходов, задаваемым шприцевым насосом (0.1-0.2 мкл/мин). Это позволяет осуществлять направленное регулирование свойств композитов ЖК с квантовыми точками в микрофлюидном устройстве.

[1] N.M. Selivanova, A.T. Gubaidullin, W. Haase, and Y.G. Galyametdinov, *J. Mol. Liq.*, **2019**, 275, 402-408.

[2] Pasechnik S.V., et., *Liquid Cryst.* **2015**, 7, 1537-1542.

e-mail: artem_bezrukov@kstu.ru



ИК СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСОВ РТУТИ (II) С 1-ФЕНИЛ-2,3- ДИМЕТИЛПИРАЗОЛИН-5-ТИОНОМ

Н.С. Бекназарова¹, Дж.О. Шоалифов²

¹Таджикский национальный университет, Душанбе, Таджикистан

²Научно-исследовательский институт Таджикского национального университета,
Душанбе, Таджикистан

1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион является гетероциклическим органическим соединением и имеет три потенциальных донорных атомов (два атома азота в гетероцикле и один атом серы). В связи с этим важным является установление способа координации этого соединения к ртути (II). Для решения этой задачи нами предварительно был исследован ИК спектр некоординированной 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона в области 400–4000 см⁻¹. Поскольку это гетероциклическое органическое соединение в твердом состоянии может находиться в виде двух таутомерных форм (тионный и тиольный), поэтому важным является обнаружение в ИК спектре этого соединения наличие сульфгидрильной или тионной групп.

В соответствии с литературными данными [1] сульфгидрильная группа имеет слабое поглощение в области 2500–2600 см⁻¹. Проведенными исследованиями установлено, что в ИК спектре 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона в интервале частот 1800–2700 см⁻¹ какие-либо полосы поглощения не проявляются, что свидетельствует об отсутствии у этого соединения сульфгидрильной группы. Вместе с тем в ИК спектре 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона при 1187 см⁻¹ проявляется интенсивная полоса, которая относится к колебаниям группы C=S, а интенсивные полосы проявляющиеся при 1244 см⁻¹, 1320, 1368 и 1525 см⁻¹ относятся к нелокализованным колебаниям взаимодействующих групп C=S и C-N. Эти экспериментальные данные дают основание предположить, что 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона в твердом состоянии находятся только в тионной форме. Эта форма сохраняется в нейтральных и тем более в кислых средах.

В инфракрасном спектре органического лиганда в области 900-1000 см⁻¹ наблюдаются полосы со слабой интенсивностью при 916, 940 и 980 см⁻¹. В спектре комплекса [HgL(NO₃)₃] эти полосы проявляются в виде плеча при 931 см⁻¹ и 987 см⁻¹. Что касается полосы 916 см⁻¹, в спектре данного комплекса она исчезает. Полоса, проявляющаяся при 1187 см⁻¹ в инфракрасном спектре изученного лиганда, которая была отнесена к связи >C=S в спектрах координационного соединения состава [HgL(NO₃)₃] вовсе исчезает. Для монозамещенных соединений полосы проявляются при 1132 и 1072 см⁻¹, а для четырёхзамещённого при 1149 и 1074 см⁻¹. Можно сказать, что они остаются практически неизменными. Вероятно, в эти полосы поглощения тионная группа вносит существенный вклад.

Таким образом, на основании проведённых ИК спектроскопических исследований можно сделать вывод о монодентатной координации молекулы 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона к ртути (II) посредством атома серы тионной группы.

1. Амиджанов, А.А. Комплексные соединения рения (V) с амидными и тиоамидными лигандами: автореф. дис. ... док. хим. наук: 02.00.01./Амиджанов Азимджон Алимович. – Иваново., 1992. – 42 с.

e-mail: nazira64@inbox.ru; jasur.shoalifov@mail.ru



STRUCTURAL ORGANIZATION OF TRANSITIONAL METAL CHELATE COMPLEXES

**T.V. Berestova^a, L.A. Nizametdinova^a, O.V. Lusina^a, M.N. Galimov^a,
D.R. Abdullina^a, R.R. Gizatov^a, A.G. Mustafin^b**

^a*Bashkir State University, Ufa, Russia*

^b*Ufa Institute of Chemistry, Ufa Scientific Center, Russian Academy of Sciences, Ufa, Russia*

Bis- and mixed ligand amino acid complexes with transition metals, as well as complexes with amino acid derivatives, to play an important role in the structural organization of protein compounds in biological systems. It is also known that some of phenyl-containing compounds can be biomarkers in the organism [1].

In addition, recently, such compounds have attracted more and more attention, because have the potential in the production of materials for the separation of various types of isomers.

We studied of the conformational structure of amino acid complexes of transition metals of various compositions [2-5] and found that the resulting complexes $[M(SL)_2]$ and $[M(R,S-L)_2]$ ($M = Cu(II), Co(II), Ni(II), Zn(II)$, $L = gly, ala, val, phe, etc.$) have some differences in the mid-wavelength region of the IR spectrum in the region of characteristic absorption bands. It was shown that the frequencies of isomers of complex compounds differ in the mid-wave region of the IR spectra.

The structure of the binuclear complexes with *N*-benzoyl-*DL*-phenylalanine $[M_2(R,S-NBenzPhe)_4]$ ($M = Cu(II), Co(II), Ni(II), Zn(II), Mn(II)$) was established and the characteristic frequencies in the IR spectra were determined.

The most energetically favorable isomers and conformers of the obtained complexes were determined by the method of quantum chemical modeling (methods M06 and B3LYP, with basic sets 6-311+G(d) or 6-31). It was found that in the complexes with the composition $[M(S-L)_2]$ and $[M(R,S-L)_2]$, a distortion of the planar-square structure $-N(H_2)-C(H)(Ph)-C(O)-O-$ in the “bath” or “armchair” structure. This distortion depends on the absolute configuration of the chiral center of the ligands (*R* or *S*) of the resulting complex. This fact also affects the change in the characteristic absorption bands in the IR spectra.

[1] T.V. Berestova, R.R. Gizatov, M.N. Galimov, A.G. Mustafin, *Journal of Molecular Structure*, **2021**, 1236, 130303

[2] T.V. Berestova, K.N. Nosenko, O.V. Lusina, L.G. Kuzina, E.I. Kulish, A.G. Mustafin, *Journal of Structural Chemistry*, **2020**, 61(12), 1876–1887

[3] Berestova, T.V., Khursan, S.L., Mustafin, A.G. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **2020**, 229, 117950

[4] Berestova, T.V., Kuzina, L.G., Amineva, N.A., I.S. Faizrahmanov, Massalimov, I.A., Mustafin, A.G. *Journal of Molecular Structure*, **2017**, 1137, 260–266

[5] Berestova, T.V., Miftakhova, G.V., Amantaeva, G.Y., Kuzina, L.G., Amineva, N.A., Massalimov, I.A. *Compositional Analysis of Polymers: An Engineering Approach*, **2016**, 339–344

e-mail: a.berestovatv@gmail.com



ВЫБОР КОМПЛЕКСООБРАЗОВАТЕЛЯ ДЛЯ СИНТЕЗА НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОРОШКОВ НИКЕЛЬ-ЦИНКОВЫХ ФЕРРИТОВ ДЛЯ ФОТОКАТАЛИЗА

Т.Н. Боковинова^a, В.Ю. Бузько^{a,b}, В.Т. Панюшкин^b, Л.А. Марченко^a, С.А. Лысенко^a

^aКубанский государственный технологический университет, Краснодар, РФ

^bКубанский государственный университет, Краснодар, РФ

Наноразмерные и наноструктурированные порошки шпинельных ферритов, обладающие фотокаталитическими свойствами в водных растворах, стали широко применяться за рубежом в странах юго-восточной Азии в качестве комплексных магнитных сорбентов-осадителей и дезинфекторов для водоподготовки и водоочистки. С точки зрения стоимости материалов наиболее перспективным составом наноферрита для водоочистки следует считать цинковый феррит $ZnFe_2O_4$. Однако, чистые беспримесные нанопорошки $ZnFe_2O_4$, представляющие собой прямозонные полупроводниковые материалы n-типа, в большинстве случаев обладают или слабым ферримагнетизмом или практически отсутствием магнитных свойств. Это связано с тем, что при синтезе нанопорошков $ZnFe_2O_4$ в большинстве случаев реализуется феррит со структурой прямой шпинели. Цинковый наноферрит со структурой обратной шпинели может быть получен при быстром термоллизе гетерометаллических комплексных соединений или металлокомплексных гелей. Также заметно улучшить магнитные свойства нанопорошков $ZnFe_2O_4$ может их допирование ионами Ni(II).

В работе были исследованы электронные свойства нанопорошков $ZnFe_2O_4$, полученных различными вариантами золь-гель метода: нитрат-ацетатным (НА), нитрат-глицинатным (НГ), нитрат-цитратным (НЦ). Образцы нанопорошков $ZnFe_2O_4$ приготавливались методом термоллиза из комплексных прекурсоров с отжигом на воздухе в течении 1 часа при $500^\circ C$ для удаления возможных остатков примесей органических продуктов термоллиза. Образец слабомагнитного нанопорошка $ZnFe_2O_4$, полученный НА методом, имеет по данным растровой электронной микроскопии средний размер наночастиц около 16 ± 5 нм с оптической шириной запрещенной зоны (E_g) по данным методом спектроскопии диффузного рассеяния света $2,01 \pm 0,02$ эВ, тогда как среднемагнитный порошок $ZnFe_2O_4$, полученный НГ методом, имеет средний размер наночастиц 12 ± 4 нм и $E_g = 2,06 \pm 0,02$ эВ. Метод НЦ дает образец очень слабомагнитного нанопорошка $ZnFe_2O_4$ со средним размером наночастиц около 55 ± 14 нм и значением $E_g = 1,97 \pm 0,02$ эВ.

Образец слабомагнитного нанопорошка $Ni_{0,25}Zn_{0,75}Fe_2O_4$, полученный НА методом, имеет средним размером наночастиц 12 ± 3 нм и $E_g = 2,01 \pm 0,02$ эВ, тогда как НГ метод дает среднемагнитный нанопорошок $Ni_{0,25}Zn_{0,75}Fe_2O_4$ со средним размером наночастиц 14 ± 4 нм и $E_g = 2,00 \pm 0,02$ эВ. В свою очередь, НЦ метод дает образец высокомагнитного нанопорошка $Ni_{0,25}Zn_{0,75}Fe_2O_4$ со средним размером наночастиц около 33 ± 11 нм и значением $E_g = 1,94 \pm 0,02$ эВ. Таким образом, с точки зрения электронных и физико-химических свойств в качестве магнитного наноразмерного фотокатализатора для водоочистки из исследованных образцов наноразмерных ферритов предпочтителен нанопорошок $Ni_{0,25}Zn_{0,75}Fe_2O_4$, полученный золь-гель нитрат-глицинатным пиролитическим методом.



НОРБОРНЕНСОДЕРЖАЩИЕ ЦИКЛОМЕТАЛЛИРОВАННЫЕ КОМПЛЕКСЫ ИРИДИЯ(III) И ВОДОРАСТВОРИМЫЕ ПОЛИМЕРЫ НА ИХ ОСНОВЕ. СИНТЕЗ, ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ И БИОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

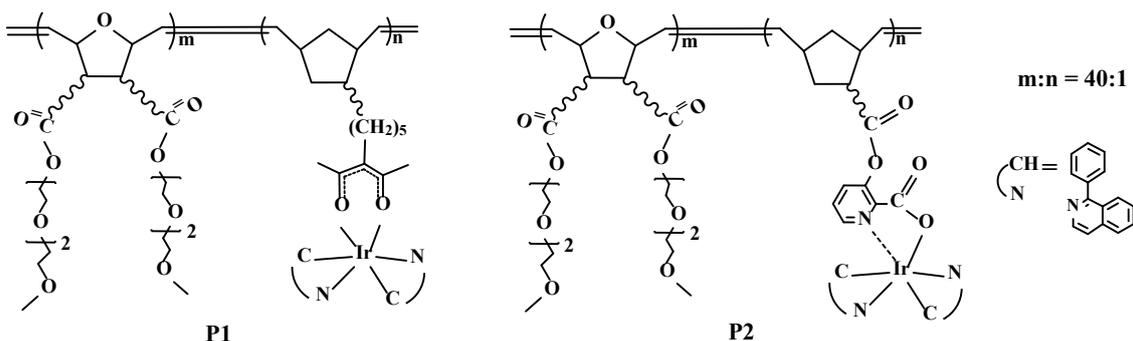
**Л.Н. Бочкарев^a, Ю.П. Паршина^a, Т.А. Ковылина^a, А.Н. Конев^a, А.А. Беликов^a,
М.М. Лукина^b, А.Д. Комарова^b, М.В. Ширманова^b**

^aИнститут металлоорганической химии им. Г. А. Разуваева Российской академии наук,
Нижний Новгород, Россия

603950, Россия, г. Нижний Новгород, ул. Тропинина, д. 49.

^bПриволжский исследовательский медицинский университет, Нижний Новгород, Россия
603005, Россия, г. Нижний Новгород пл. Минина и Пожарского, д.10/1

Синтезированы новые норборненсодержащие циклометаллированные комплексы иридия(III) с ацетилацетонатным и пиколинатным якорными лигандами и на их основе методом ROMP получены водорастворимые полимеры **P1**, **P2**:



Полимерные продукты выделены в виде смолообразных веществ, растворимых в CHCl_3 , CH_2Cl_2 , THF, DMSO, EtOH, H_2O . Соединения идентифицированы элементным анализом, ИК, ЯМР спектроскопией, ГПХ. В органических растворителях и в воде полимеры **P1** и **P2** демонстрируют интенсивную фотолюминесценцию (ФЛ) красного цвета. Спектры ФЛ содержат широкие полосы с максимумами при 625 нм (**P1**) и 605 нм (**P2**), обусловленные переходами с переносом заряда с металла на лиганд ($^3\text{MLCT}$) и лиганд-центрированными (^3LC) переходами в циклометаллированных комплексах иридия, связанных с полимерной цепью. Квантовые выходы ФЛ **P1**, **P2** в в дегазированных растворах CH_2Cl_2 (0.9%, 0.8%) в дегазированных водных растворах (0.07, 0.03%) заметно уменьшаются в аэрированных растворах - 0.3%, 0.2% и 0.06%, 0.02% соответственно. Времена жизни фосфоресценции **P2** в дегазированном и аэрированном водном растворе составляют 2.0 мкс и 1.85 мкс. Изучение цитотоксических свойств полимерных продуктов показало, что полимер **P2** обладает низкой цитотоксичностью по отношению к опухолевым клеткам линии СТ26. Физико-химические, фотофизические характеристики и низкая цитотоксичность позволяют рассматривать полимер **P2** как потенциальный сенсор кислорода в биологических объектах.

Благодарности – работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 20-03-00102.

e-mail: lnb@iomc.ras.ru



FE(II)/FE(III) СЛОИСТЫЙ ДВОЙНОЙ ГИДРОКСИД ИНТЕРКАЛИРОВАННЫЙ АНИОННЫМИ КОМПЛЕКСАМИ ЦЕРИЯ В КАЧЕСТВЕ ПРЕКУРСОРА ЖЕЛЕЗООКСИДНОГО КАТАЛИЗАТОРА ДЕГИДРИРОВАНИЯ МЕТИЛБУТЕНОВ

М.А. Бочков^a, А.А. Шинкарев (мл.)^a, А.Х. Имамутдинов^b, Х.Э. Харлампида^a.

^a *Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, РФ*

^b *Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН, Казань, РФ*

Синтез высокоактивных катализаторов дегидрирования подразумевает учет ряда важных факторов, а именно: структурного состояния оксидов железа (предшественников); использование промоторов для увеличения селективности и снижения крекинга. Одними из основных промоторов железооксидных систем является К и Се, при этом значительное повышение селективности наблюдается в случае образования связи Се-О-Fe в структуре оксида железа, которое сильно зависит от способа введения. В то же время при промотировании щелочными металлами необходимо минимизировать возможное отрицательное влияние на структурное состояние железо-церий оксидной системы до процесса образования соответствующих ферритов. Поэтому, для решения данного комплекса факторов при дизайне железо-церий оксидных систем фаза слоистого двойного гидроксида (СДГ) в качестве предшественника обещает положительные результаты.

Целью данной работы является синтез каталитических систем на основе слоистых двойных гидроксидов для реакции дегидрирования метилбутенов. СДГ, обладая нескомпенсированным положительным зарядом слоя, позволяют менять элементный состав межслоевого пространства по механизму анионного обмена. В качестве анионного комплекса церия был использован карбонатоперцерат калия $K_8[CeO_2(CO_3)_3]_2$. Для синтеза Fe(II)/Fe(III) СДГ были использованы хлоридные растворы солей Fe^{2+} и Fe^{3+} в соотношении 3:1, в которую при интенсивном перемешивании добавлялся раствор NaOH до значений pH=6,9. Затем после двукратной отмывки центрифугирование деионизированной и декарбонизированной водой суспензия СДГ насыщалась комплексными анионами церия с последующей отмывкой до отрицательной реакции на Cl⁻. Далее образцы высушивались и термообработывались. Все операции проводились в среде инертного газа (Ar).

Фазовый состав и структура синтезированных Fe(II)/Fe(III) СДГ и СДГ с комплексом церия в межслоевом пространстве были определены методом рентгенофазового анализа. Каталитические испытания проводились в изотермическом реакторе проточного типа с неподвижным слоем катализатора. Анализ продуктов реакции проводился на хроматографе.

Впервые предложена методика синтеза железооксидных катализаторов через СДГ с использованием карбонатоперцерата калия. Полученные катализаторы показали высокие значения активности и селективности.

Благодарности – работа выполнена в рамках государственного задания № 075-00315-20-01

e-mail: m.a.bochkov@gmail.com

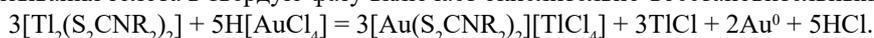


СВЯЗЫВАНИЕ Au(III) ИЗ РАСТВОРОВ ДИТИОКАРБАМАТАМИ Tl(I): ПОЛУЧЕНИЕ, СР-МАС ЯМР ^{13}C , ^{15}N И СТРУКТУРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ ДИТИОКАРБАМАТНО-ХЛОРИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ Au(III)–Tl(III)

О.А. Бредюк, А.В. Иванов

Институт геологии и природопользования ДВО РАН, Благовещенск, Россия

Для полимерных дитиокарбаматов таллия(I) $[\text{Tl}_2(\text{S}_2\text{CNR}_2)_2]_n$ установлена способность к концентрированию золота(III) из солянокислых растворов с образованием двойных дитиокарбаматно-хлоридных комплексов состава $[\text{Au}(\text{S}_2\text{CNR}_2)_2][\text{TlCl}_4]$; R = CH_3 (I), C_2H_5 (II), C_4H_9 (III), *iso*- C_4H_9 (IV); $\text{R}_2 = (\text{CH}_2)_5$ (V), $(\text{CH}_2)_6$ (VI), $(\text{CH}_2)_4\text{O}$ (VII). Гетерогенная реакция связывания золота в твердую фазу включает окислительно-восстановительный процесс:



Препаративно выделенные кристаллические комплексы Au(III)–Tl(III) были детально охарактеризованы методами СР-МАС ЯМР ^{13}C , ^{15}N (рис. 1) и РСА (рис. 2).

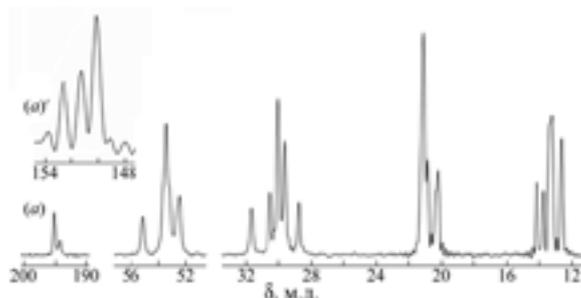


Рис. 1. Спектры МАС ЯМР ^{13}C (а)/ ^{15}N (а') комплекса состава $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_4\text{H}_9)_2\}_2][\text{TlCl}_4]$; частота вращения образца 10 кГц, число накоплений 1024/30460.

По данным РСА в состав двойных Au(III)–Tl(III) комплексов входят плоско-тетрагональные катионы $[\text{Au}(\text{S}_2\text{CNR}_2)_2]^+$, в структуре которых комплексообразователь *S,S'*-бидентатно координирует два Dtc лиганда, и искаженно-тетраэдрический анион $[\text{TlCl}_4]^-$. Во всех соединениях катионы золота(III) демонстрируют склонность к супрамолекулярной агрегации за счет вторичных связей Au...S, формируя катионные псевдополимерные цепи $([\text{Au}(\text{S}_2\text{CNR}_2)_2]^+)_n$ (II–VII) или псевдодимерный катион $[\text{Au}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_3)_2\}_4]^{2+}$ (I). Так в соединениях V, VI структурно-неэквивалентные центросимметричные катионы ('A' и 'B') объединяются вторичными связями Au...S 3.8295 Å (VI) или парами неэквивалентных связей Au...S 3.809 и 3.920 Å (V) в линейные псевдополимерные цепи $(\dots\text{A}\dots\text{B}\dots)_n$ (рис. 2).

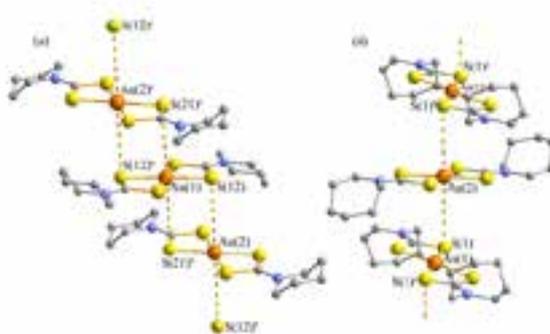


Рис. 2. Построение катионных псевдополимерных цепей в комплексах V (а) и VI (б).

Изучение термического поведения двойных Au(III)–Tl(III) комплексов методом СТА в атмосфере аргона позволило установить диапазоны их термической устойчивости, закономерности протекания термических превращений веществ с идентификацией промежуточных и финальных продуктов, а также оптимальные условия регенерации связанного золота.



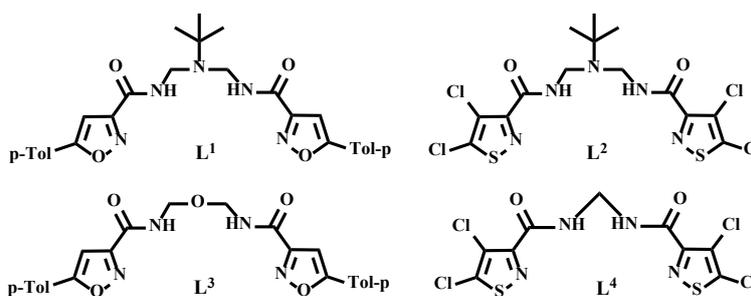
АЗАНЕДИЛ-БИС(1,2-АЗОЛИЛ)- И БИС(1,2-АЗОЛИЛ) КАРБОКСАМИДНЫЕ ЛИГАНДЫ ДЛЯ КАТАЛИЗА В ВОДНЫХ СРЕДАХ

Н.А. Бумагин^а, В.И. Поткин^б, Р.С. Алексеев^а, С.К. Петкевич^б, И.А. Колесник^б

^а МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, РФ

^б Институт физико-органической химии НАН Беларуси, Минск, Беларусь

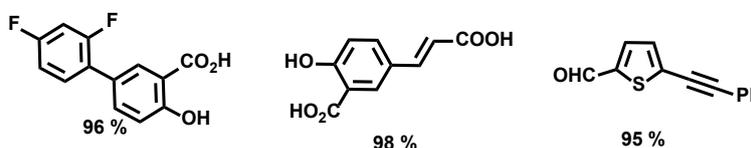
Катализируемые палладием реакции кросс-сочетания находят широкое применение в современном органическом синтезе в качестве простых и высокоэффективных методов для образования углерод-углеродных связей в синтезе полифункциональных биариллов и арилированных ненасыщенных соединений. Хотя для этих реакций было предложено много эффективных палладиевых катализаторов с новыми Р- и N-лигандами, весьма актуальной остается задача по разработке протоколов кросс-сочетания, в которых используются незначительные количества Pd-катализаторов в воде или водной среде. Вода имеет явные преимущества в качестве растворителя для использования в реакциях этого типа, поскольку является самой дешевой, доступной и нетоксичной реакционной средой. Нами найдено, что азанедил-бис(1,2-азолил)- ($L^{1,2}$) и бис(1,2-азолил)карбоксамидные ($L^{3,4}$) палладиевые комплексы ($L^{1-4}PdCl_2$) проявляют очень высокую каталитическую активность в реакциях Сузуки, Хека и Соногаширы в водных средах.



Первый тип лигандов содержит в молекуле пять атомов азота (два в гетероциклах и три экзоциклических), второй – по два атома азота в цикле и связующем мостике.

В присутствии новых катализаторов с полиазотсодержащими лигандами все изученные реакции кросс-сочетания осуществляются с практически количественными выходами, поэтому для выделения и очистки продуктов реакций нет необходимости использовать дорогостоящие, трудоемкие и пожароопасные (из-за применения большого количества органических растворителей) хроматографические методы.

Примеры некоторых синтезированных соединений представлены ниже.



Благодарности – работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант 20-58-00005-Бел_а, и БРФФИ, грант Х20Р-017.

e-mail: ^а bna51@mail.ru, ^б potkin@ifoch.bas-net.by



4-ДИМЕТИЛАМИНОПИРИДИН В ГОМОГЕННОМ И ГЕТЕРОГЕННОМ КАТАЛИЗЕ РЕАКЦИЙ КРОСС-СОЧЕТАНИЯ В ВОДНЫХ СРЕДАХ

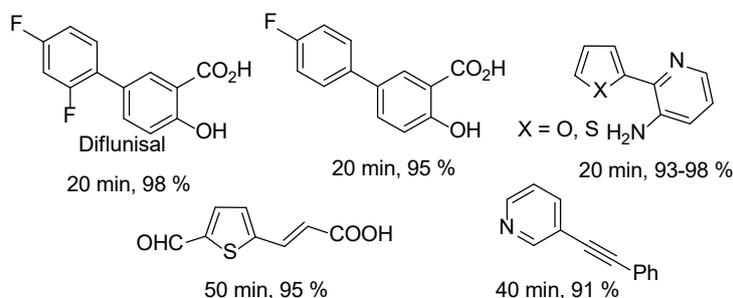
Н.А. Бумагин, И.Н. Шишкина, А.М. Новоселов

МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, РФ

В результате выполненных исследований разработан метод механохимического синтеза комплексов палладия с 4-диметиламинопиридином (DMAP). В зависимости от соотношения палладий-лиганд получены комплексы состава $\text{PdCl}_2(\text{DMAP})_2$ и $\text{Pd}(\text{DMAP})_4\text{Cl}_2$. Метод синтеза очень прост и заключается в тщательном растирании соответствующих количеств PdCl_2 (1 ммоль) и лиганда (2 или 4 ммоль) в агатовой ступке в присутствии 50 мкл воды в течение ~10 мин. За это время темно-коричневая окраска PdCl_2 постепенно переходит в светло-желтую ($\text{Pd:L}=1:2$) или белую ($\text{Pd:L}=1:4$). Синтезированные 4-диметиламинопиридиновые комплексы палладия являются настолько активными катализаторами реакций кросс-сочетания и восстановления в водных средах, что могут быть использованы в следовых количествах (10–100 ppm).

Впервые показано, что восстановление смеси кристаллогидратов FeCl_2 , CoCl_2 , NiCl_2 и Na_2PdCl_4 в присутствии DMAP избытком NaBH_4 в условиях механохимического синтеза приводит к получению полиметаллических магнитных Pd-Fe-Co-Ni-DMAP композитов, которые благодаря синергическому эффекту, проявляют высокую каталитическую активность, легко извлекаются из реакционной смеси внешним магнитом и могут быть использованы многократно.

Высокая растворимость кристаллогидратов FeCl_2 , CoCl_2 , NiCl_2 , Na_2PdCl_4 и DMAP в метаноле позволила разработать метод их простого нанесения на мезопористые носители (Al_2O_3 , SiO_2 , сополимер стирола с дивинилбензолом - DIAION HP20) и создать на их основе после восстановления NaBH_4 *активные гетерогенные катализаторы*. Получены следующие полиметаллические композиты: Pd-M-DMAP/ $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{SiO}_2)$, Pd-M-DMAP/HP20 (M=Ni+Co+Fe; Pd:M=1:10). В присутствии новых катализаторов реакции протекают с практически количественными выходами. Разработанные каталитические материалы легко регенерируются из реакционной смеси и могут быть использованы повторно до 5 раз без потери активности. Примеры практически значимых соединений, синтезированных по реакции Сузуки, Хека и Соногаширы в присутствии многоазотных полиметаллических катализаторов (0.1 мол% Pd), представлены на схеме.



Благодарности – работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант 20-08-00413.

e-mail: bna51@mail.ru

INVESTIGATION OF CARBON-CARBON AND CARBON-HETEROATOM BOND FORMATION BY HIGH RESOLUTION MASS SPECTROMETRY

J.V. Burykina, V. Ananikov

N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry RAS, Moscow, Russia

High resolution electrospray ionization mass spectrometry (ESI-HRMS) is a powerful tool for the analysis of reaction mixtures and the detection of quantities of substances due to its high sensitivity and accuracy, and its relatively short analysis time. [1] A wide range of different transition metal complexes are analyzed by electrospray ionization mass spectrometry. [2,3] Thus, the researcher can look inside into reaction mechanism and make a conclusion about the behavior of the starting compounds, reaction intermediates and products. [4] Figure 1 shows the most common approaches for online and offline analyzing reaction mixtures by mass spectrometry.

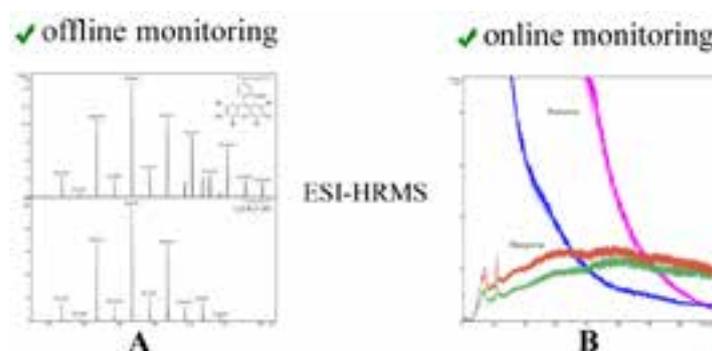


Figure 1. MS approaches for reaction mixtures analysis.

In the first approach (A), samples are taken at regular intervals and their mass spectra are analyzed, and in the second (B), the reaction mixture is continuously fed into the mass spectrometer, which allows tracking both the formation and disappearance of the analyzed ions.

[1] J. Burykina, N. Shlapakov, E. Gordeev, B. König and V. Ananikov, *Chem. Sci.*, **2020**, *11*, 10061–10070.

[2] D. Eremin, D. Boiko, A. Kostyukovich, J. Burykina, E. Denisova, M. Anania, J. Martens, G. Berden, J. Oomens, J. Roithová and V. Ananikov, *Chem. - A Eur. J.*, **2020**, *26*, 67, 15672-15681..

[3] A. Kostyukovich, J. Burykina, D. Eremin and V. Ananikov, *Inorg. Chem.*, **2021**, *60*, 10, 7128–7142.

[4] A. Galushko, D. Prima, J. Burykina and V. Ananikov, *Inorg. Chem. Front.*, **2021**, *8*, 3, 620-635.

Acknowledgments – grant RSF № 21-13-00193

e-mail: ivanova@ioc.ac.ru, val@ioc.ac.ru



ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ КОМПЛЕКСА L,D-МЕТИОНИНА С ИОНАМИ СВИНЦА

Я.А. Васина, С.В. Митрофанова

*Нижегородский государственный архитектурно-строительный университет,
г. Нижний Новгород, Россия*

Усиление антропогенного воздействия человеческой деятельности на биосферу приводит к тому, что тяжелые металлы выступают веществами, которые загрязняют окружающую среду, прочно встраиваясь в виде комплексных соединений, как в живой, так и неживой природе [1]. Например, некоторые металлы в комплексах с аминокислотами можно рассматривать, как вещества, которые могут быть получены при очистке сточных вод от осадков, содержащих тяжелые металлы.

Целью работы являлось получение комплекса на основе природной аминокислоты L,D-метионина (L,D-Met) с ионами свинца и изучение его термической стабильности. Для синтеза был выбран метод осаждение комплекса из растворов L,D-Met и $Pb(NO_3)_2$ с добавлением NaOH. Выпавшие кристаллы отфильтровали, промывали, сушили в эксикаторе. Прокаливание навески комплекса в муфельной печи при $T=400-500^\circ C$ до постоянной массы и расчеты показали соотношение $n(MeO): n(комплекс) = 1:1$. Элементный анализ комплекса подтвердил соответствие теоретическому и практическому содержанию по C, H, S, Pb. Установлено, по реакции с нингидрином отсутствие аминокислоты в водном растворе комплекса. Термическую устойчивость твердого образца в открытой системе исследовали на приборе определения температуры плавления компании Buchi M-560, $T_{пл} = 185^\circ C$. Термораспад комплекса L,D-Met-Pb(NO_3)₂ проводили в вакуумированной статической системе в стеклянных ампулах постоянного объема, со стеклянными мембранами [2]. Установлено, что в отличие от L,D-Met [3] термораспад кристаллического комплекса L,D-Met×Pb(NO_3)₂ наблюдается при более низких температурах 144-190°C. Хромато-масс-спектрометрическим анализом летучих продуктов распада комплекса обнаружены CH_3SH , $(CH_3)_2S_2$, $(CH_3)_2S$, CO_2 , CO , N_2 , NO , NO_2 , H_2S . В твердом остатке оксид свинца.

Список литературы

- [1]. Киселев Ю. М. Химия координационных соединений. — М.: Интеграл-Пресс, 2008. — 728 с.
- [2]. Яблоков, В.А. Исследование термической стабильности глицина и его комплекса с медью / В.А. Яблоков, ИЛ. Смельцова, И.А. Зеляев, С.В. Митрофанова // Приволжский науч. жур. №4. Изд. Н.Новгород: ННГАСУ, 2007 - №4. -С.115-121
- [3]. Яблоков В.А., Васина Я.А., Зеляев И.А., Митрофанова С.В. Кинетика термического разложения серосодержащих аминокислот // Ж. общ. хим. — 2009. — Т.79. Вып.6. — С.969-971.

Благодарности – д.х.н. Кеткову С.Ю., зав.лаборатории СМОКС, ведущему научному сотруднику ИМХ РАН за помощь в проведении элементного анализа;

к.х.н. Фаерману В.И, старшему научному сотруднику ННГУ за помощь в проведении хромато-масс-спектрометрического анализа.

e-mail:vasinayanina@yandex.ru

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ КОМПЛЕКСОВ Fe(II), Mn(II) И Ni(II) ПРОИЗВОДНЫХ N-[2-(2-ДИЭТИЛАМИНОЭТИЛИМИНОМЕТИЛ)ФЕНИЛ]-4-МЕТИЛБЕНЗОЛСУЛЬФАМИДА

В.Г. Власенко^а, А.С. Бурлов^б, Ю.В. Кошкинко^б, Б.В. Чальцев^б, А.А. Колодина^б, С.П. Кубрин^а, В.А. Лазаренко^в, Я.В. Зубавичус^г, А.А. Зубенко^д, А.И. Клименко^д

^аНИИ физики ЮФУ, Ростов-на-Дону, Россия

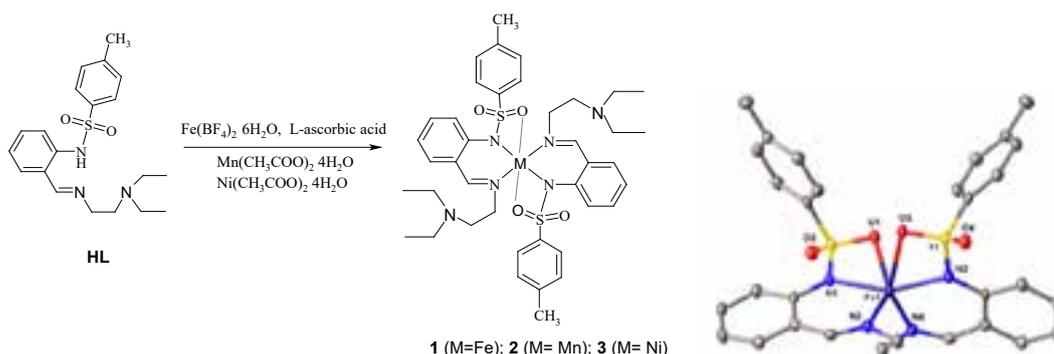
^бНИИ физической и органической химии ЮФУ, Ростов-на-Дону, Россия

^вНИЦ «Курчатовский институт», Москва, Россия

^гИнститут катализа им. Г.К. Борескова, Новосибирск, Россия

^дСеверо-Кавказский зональный научно-исследовательский ветеринарный институт, Новочеркасск, Россия

Получены новый азометин N-[2-(2-диэтиламиноэтилиминометил)фенил]-4-метилбензолсульфамид (**HL**) и комплексы Fe(II), Mn(II) и Ni(II) на его основе. Строение **HL** установлено методами ИК и ¹H ЯМР-спектроскопии. Методом РСА установлено строение бисхелатных комплексов **1-3**.



Все комплексы имеют изоструктурное строение. Два лиганда **HL** координируют к металлу четырьмя атомами азота азометиновых и тозиламинных фрагментов. Кроме того, в молекулах комплексов реализуются короткие расстояния M...O(Ts) R= 2.469 Å (**1**), 2.419 Å (**2**) и 2.521 Å (**3**), формируя искаженное октаэдрическое окружение ионов металлов с цис-расположением тозиламинных фрагментов лигандов. Изучена биологическая активность **HL** и комплексов **1-3**. Показано, показывают, что азометин **HL** не проявляет выраженной бактериостатической активности в отношении *Escherichia coli*, а для *Staphylococcus aureus* антибактериальная активность в два раза ниже активности референтного препарата - фуразолидона. Из всех комплексов только комплекс **3** проявляет антибактериальную активность в отношении *Staphylococcus aureus*. Все комплексы **1-3** обладают более низкой протистоцидной активностью против *Colpoda steinii*, по сравнению с комплексом меди аналогичного лиганда, демонстрируя влияние природы металла-комплексобразователя на биологическую активность комплексов.

Благодарности – исследование выполнено при финансовой поддержке Южного федерального университета (Внутренний грант ЮФУ на выполнение научного исследования проект № ВнГр/2020-01-ИФ).

e-mail: v_vlasenko@rambler.ru



СТРОЕНИЕ КРИСТАЛЛОГИДРАТОВ ФТОРИДОЦИРКОНАТОВ ЦЕЗИЯ ПО ДАННЫМ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Е.И. Войт, Н. Диденко

Институт химии ДВО РАН, Владивосток, РФ

Рассмотрено влияние гидратного числа на строение и термическое поведение кристаллогидратов цезия составов $\text{Cs}_5\text{Zr}_4\text{F}_{21} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($F/\text{Zr}=5.25$, $F+\text{H}_2\text{O}/\text{Zr}=6$) и $\text{CsZrF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($F/\text{Zr}=5$, $F+\text{H}_2\text{O}/\text{Zr}=6$). В структурах исследуемых кристаллогидратов центральный атом-комплексообразователь Zr(IV) координирован атомами F и молекулами H_2O . Рассмотрены особенности строения исследуемых соединений и их колебательные спектры.

Установлено, что термическая дегидратация $\text{Cs}_5\text{Zr}_4\text{F}_{21} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ происходит в одну стадию с разложением, а моногидрата $\text{CsZrF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – в две стадии с образованием промежуточной фазы $\text{CsZrF}_5 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ и далее безводного CsZrF_5 .

Присутствие разных по прочности Н-связей в структуре $\text{Cs}_5\text{Zr}_4\text{F}_{21} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в ИК спектре подтверждается расщеплением $\delta\text{H}_2\text{O}$ и наличием широкой νOH . Усложненный вид КР спектра тригидрата свидетельствует о структурной неоднородности аниона, включающего в состав Zr-полиэдры с разными КЧ [1]. При дегидратации $\text{Cs}_5\text{Zr}_4\text{F}_{21} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (200°C) распадается на смесь фаз, а в КР спектре проявляется два набора характеристических полос Cs_2ZrF_6 ($576, 234 \text{ см}^{-1}$) и CsZrF_5 ($553, 397 \text{ см}^{-1}$). В спектрах нагретого образца (330°C), после ФП $\alpha \leftrightarrow \beta$ CsZrF_5 , обнаруживаются полосы фрагмента Zr_3O (666 см^{-1}), имеющегося в структуре $\text{Cs}_2\text{Zr}_3\text{OF}_{12}$, продукта пирогидролиза CsZrF_5 .

Положение и форма ИК полос νOH , $\delta\text{H}_2\text{O}$ в спектре $\text{CsZrF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ подтверждает наличие в структуре одноптипных молекул H_2O с упрощенной системой Н-связей. При сравнении спектров олигомерного ($\text{Cs}_5\text{Zr}_4\text{F}_{21} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) и полимерного аниона ($\text{CsZrF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$), отмечается значительное смещение КР полосы $\nu_s \text{ZrF}$ (539 см^{-1}) в низкочастотную область для моногидрата, что связано с увеличением КЧ Zr [1]. Упрощенный вид КР спектра свидетельствует о структурной эквивалентности Zr-полиэдров в анионной подрешетке моногидрата. При переходе к $\text{CsZrF}_5 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ происходит сдвиг полосы νOH в сторону высоких частот и расщепление ее на составляющие (ν_s, ν_{as}) и проявляется узкая полоса $\delta\text{H}_2\text{O}$, что связано с ослаблением Н-связей эквивалентных молекул H_2O в структуре. Проявление двух КР полос $\nu_s \text{ZrF}$ свидетельствует о наличии двух типов Zr-полиэдров с КЧ 8 в решетке слоистой структуры с организацией, вероятно, 10-членных металлоциклов (по типу $(\text{NH}_4)\text{ZrF}_5 \cdot 0.75\text{H}_2\text{O}$). При полной дегидратации $\text{CsZrF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ образуется CsZrF_5 , структура которого не известна. По данным колебательной спектроскопии в решетке полученного CsZrF_5 , вероятно, слоистый мотив аниона сохраняется, но степень его полимеризации возрастает по сравнению со структурой $\text{CsZrF}_5 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$.

[1] Давидович Р.Л., Сергиенко В.И. Структурная химия комплексных фторидов титана (IV), циркония(IV) и гафния (IV). Владивосток: Дальнаука, 2016, 176с.

e-mail: evoit@ich.dvo.ru



ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ОКСИЭТИЛИДЕНДИФОСФОНОВОЙ КИСЛОТЫ С ИОНАМИ Pr (III), Nd (III) И Ho (III)

В. Воронкова, Н. Пашевская, Л. Иващенко, Н. Буков

ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет», Краснодар, РФ

Алкилдифосфоновые кислоты представляют существенный интерес в силу высокой специфичности взаимодействия с рядом важных катионов. Интересным представителем этих кислот является 1-оксиэтилендифосфоновая кислота (H_4HEDP), содержащая две фосфоновые группы, способные к комплексообразованию в сильноокислой среде, и оксиэтильную группу. H_4HEDP имеет семь электронодонорных атомов, способных образовывать координационные связи с ионами металлов, но в силу своей пространственной конфигурации максимальная дентатность значительно ниже. Нереализованная дентатность обуславливает способность H_4HEDP образовывать устойчивые полиядерные комплексы [1].

Литературные данные о составе выделяемых комплексных соединений РЗЭ, их растворимости и устойчивости недостаточны, а иногда противоречивы и сильно различаются при изменении условий синтеза. Изучение процесса комплексообразования H_4HEDP с ионами РЗЭ позволяет подобрать оптимальные условия синтеза данных соединений заданного состава в зависимости от pH и мольного соотношения реагентов.

Нами синтезированы комплексные соединения при взаимодействии H_4HEDP с хлоридами Pr^{3+} , Nd^{3+} и Ho^{3+} в кислой среде (pH \approx 2,0-2,5) при мольном соотношении реагентов $C_{Ln}:C_L = 1:1; 1:2; 1:3$. При взаимодействии хлорида Ho^{3+} с H_4HEDP аморфный осадок с характерным цветом иона РЗЭ образовывался сразу после смешивания реагентов, а в случае реакции с хлоридами Pr^{3+} , Nd^{3+} осаждение происходило только на следующие сутки, что может быть использовано для разделения катионов лантаноидов.

По данным физико-химического анализа такими методами, как: трилометрия (содержание металла), спектрофотометрия (содержание фосфора), гравиметрия и количественный рентгенофлуоресцентный анализ, выделенные комплексонаты РЗЭ имеют следующий состав: $[Ln(H_2HEDP)_2(H_2O)_n]$, где $n=1$, в случае Pr^{3+} , Nd^{3+} , и $n=2$ в случае Ho^{3+} . Для определения способа координации использовался метод ИК-спектроскопии [2]. Установлена координация ионов РЗЭ с H_4HEDP по атомам кислорода фосфоновых групп, предположительно с сохранением межмолекулярных водородных связей по группам P=O лиганда. Вероятно, комплексонаты имеют полимерное строение.

[1] Н.М. Дятлова, К.И. Попов. Комплексоны и комплексонаты металлов. М.: Химия, 1988.

[2] Ф.Ф. Чаусов, И.С. Казанцева, Р.Г. Акашкина [и др.], *Химия и химическая технология*, 2012, 55(2).

e-mail: viola071998@gmail.com, phv@yandex.ru, chemical000brains@gmail.com, nbukov@mail.ru



SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF THE EUROPIUM (III) COMPLEXES WITH TRIPODAL LIGANDS

K.E. Vostrikova^a, Ph. Rey^{a,b}, D.S. Kolybalov^{a,b}, T.S. Sukhikh^a

^a*Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry SB RAS, Novosibirsk, Russia*

^b*Novosibirsk State University, Novosibirsk, Russia*

The most attractive among lanthanide compounds are Eu^{3+} complexes, since these substances have a number of important properties and fields of application. Because of the narrow f–f transitions, good sensitization of the Eu^{3+} luminescence can be achieved due to the antenna effect [1]. In addition, the results recently obtained at the NIIC SB RAS indicate that, despite the nonmagnetic 7F_0 ground state of Eu^{3+} [2], the $\text{EuL}(\text{NO}_3)_3$ complex (L=tripodal nitroxyl radical) [3,4] has the properties of a quantum magnet, which is the first example for this ion. To explain this phenomenon, it is necessary to perform a theoretical fit of the experimental χT -T curve to estimate the coupling constant j for the $\text{Eu}-L$ interaction. For this, we need to consider a contribution the thermal population from the low-lying energy levels to magnetic moment for Eu^{3+} ion in a similar coordination environment, but with a diamagnetic ligand. A number of Eu^{3+} complexes with similar structure have been described in literature, but, unluckily, their magnetic behavior has not been studied. Therefore, our aim was to obtain the model compound with a diamagnetic tripodal ligand for using it in magnetic study. As a result, Eu^{3+} nitrate complexes with tris-pirazolylmethane derivatives were obtained (Fig. 1). As it can be seen in figure, only **4** is able to be a model compound, the structure of which is as close as possible to $\text{EuL}(\text{NO}_3)_3$, insofar as, there is a water molecule in coordination sphere of the complexes **1–2**; and in compound **3**, the tripodal ligand is not coordinated to europium.

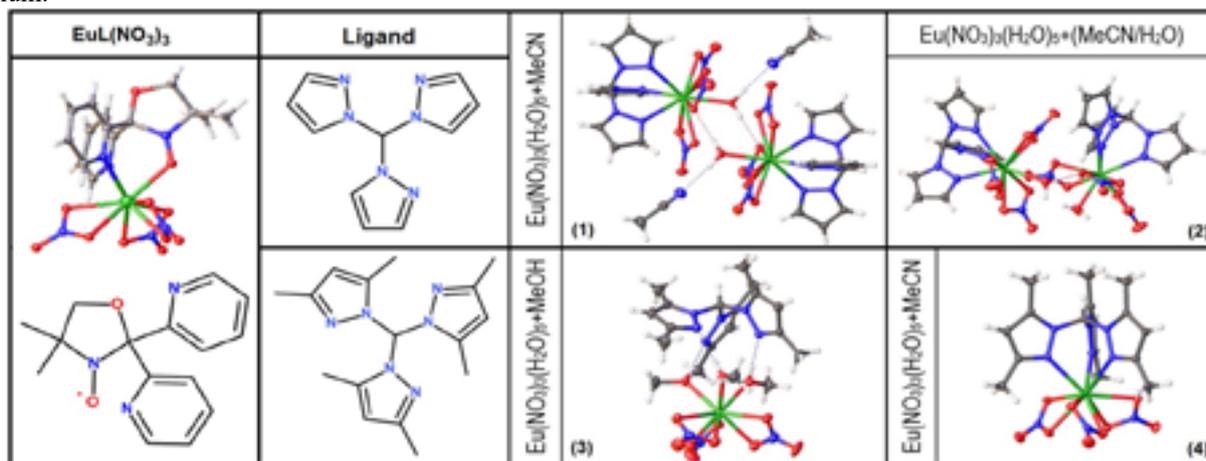


Figure 1. Tripodal ligands and their complexes.

[1] G. Vicentini, L.B. Zinner, J. Zukerman-Schpector, K. Zinner, *Coord. Chem. Rev.*, **2000**, 196, 353–382. [2] S.O. Klimonskiĭ, A.E. Primenko, V.D. Kuznetsov, M.I. Danilkin, V. Seman, *JETP*, **1998**, 86, 924-929. [3] M. Perfetti, A. Caneschi, T.S. Sukhikh, and, *Inor. Chem.*, **2020**, 59, 16591-16598. [4] K.E. Vostrikova, Unpublished results. [5] M.L. Kahn, J.P. Sutter, S. Golhen, P. Guionneau, L. Ouahab, O. Kahn, D. Chasseau, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 3413–3421.

Acknowledgment - this work is supported by RFBR according to the research project No 20-33-70172.

e-mail: f.re@g.nsu.ru, d.kolybalov@g.nsu.ru, sukhikh@niic.nsc.ru, vosk@niic.nsc.ru



КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ЛАНТАНИДОВ(III) С ГИДРАЗОНАМИ ПИРИДОКСАЛЬ-5-ФОСФАТА В НЕЙТРАЛЬНОМ ВОДНОМ РАСТВОРЕ

Г.А. Гамов, М.Н. Завалишин

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, РФ

Ионы лантанидов(III), благодаря своему электронному строению и люминесцентным свойствам, находят широкое применение при создании биологических флуоресцентных проб и контрастных агентов для магнитно-резонансной томографии. Выбор иона позволяет регулировать область испускания флуоресцентной пробы: так, соединения Eu^{3+} дают красный свет, Tb^{3+} – зеленый, Sm^{3+} – оранжевый, Ce^{3+} – от фиолетово-синего до голубовато-зеленого, в то время как соединения Yb , Nd , Er эмитируют в ближней ИК-области. Комплексы гидразонов витамина B_6 могут обладать отличными фотофизическими характеристиками. Представляет интерес исследовать устойчивость комплексов лантанидов с таким классом хелатирующих N,O-донорных лигандов как гидразоны, производные пиридоксаль-5-фосфата, в водном растворе. Поэтому целью настоящей работы является определение констант устойчивости координационных соединений La^{3+} , Ce^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} с гидразонами, образованными пиридоксаль-5-фосфатом и гидразидами 4-гидроксibenзойной (PLP-4НВН), 3-гидрокси-нафталин-2-карбоновой кислот (PLP-3ННН) и D,L-тирозина (PLP-TYR).

Синтез лигандов осуществлен в водном растворе. Полученные соединения идентифицированы методами ИК-спектроскопии, ^1H , ^{13}C ЯМР и MALDI TOF масс-спектрометрии.

Условные константы устойчивости и стехиометрия комплексов LnL_2 определены методом спектрофотометрического титрования и сведены в таблицу 1.

Таблица 1. Условные константы устойчивости комплексов $\lg \beta'_2$ La^{3+} , Ce^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} с гидразонами PLP-4НВН, PLP-3ННН и PLP-TYR в водном растворе при $T = 298.2$ К и $\text{pH} 7.2$ (0.05M ТРИС-НСI)

Гидразон	PLP-4НВН	PLP-3ННН	PLP-TYR
La^{3+}	10.48±0.13	10.55±0.25	10.56±0.14
Ce^{3+}	10.05±0.04	9.88±0.29	9.87±0.06
Eu^{3+}	10.39±0.05	10.29±0.07	10.77±0.21
Gd^{3+}	10.44±0.11	10.37±0.11	10.41±0.09

Как следует из данных табл. 1, природа лиганда практически не сказывается на устойчивости комплекса за исключением соединения Eu^{3+} с PLP-TYR, которое на ~0.5 лог. ед. более устойчиво, чем комплексы с другими гидразонами. Вероятно, дополнительное стабилизирующее влияние на комплекс оказывает аминогруппа, взаимодействуя с европием(III). Ион церия(III) образует наименее устойчивые комплексы со всеми хелатирующими гидразонами. Значения условных констант устойчивости относительно невысоки (табл. 1), что существенно ограничивает возможности применения комплексов лантанидов(III) с гидразонами в живых тканях в качестве флуоресцентных сенсоров или контрастирующих агентов для МРТ.

Благодарности – работа выполнена при финансовой поддержке совета по грантам Президента РФ (проект № СП-1556.2021.4)

e-mail: zavalishin00@gmail.com, ggamov@isuct.ru



ИНГИБИТОРЫ РЕПЛИКАЦИИ РНК-СОДЕРЖАЩИХ ВИРУСОВ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ КЛОЗО-ДЕКАБОРАТНОГО АНИОНА

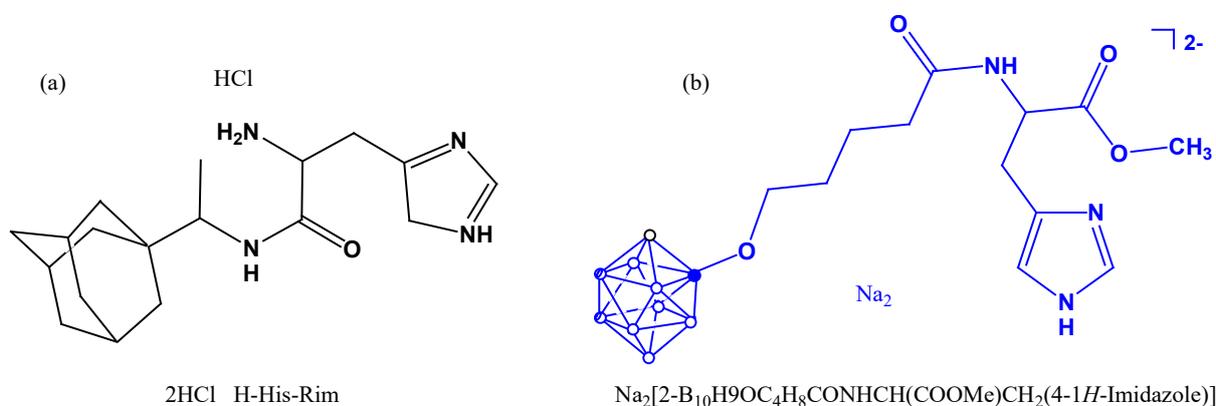
**Т.М. Гараев^a, В.В. Авдеева^b, А.П. Жданов^b, Е.А. Малинина^b,
К.Ю. Жижин^b, Н.Т. Кузнецов^b**

^a *Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, РФ*

^b *Национальный исследовательский центр эпидемиологии и микробиологии имени почётного академика Н.Ф. Гамалеи Минздрава России, Москва, РФ*

Одной из важнейших задач, стоящих перед современной наукой в XXI веке, является борьба с социально значимыми вирусными инфекциями, которые оказывают негативное влияние на качество жизни населения. К таким заболеваниям можно отнести вирусные гепатиты (прежде всего В и С), ВИЧ-инфекцию, грипп А, новую коронавирусную инфекцию COVID-19 и др. Вакцинация как метод борьбы с социально значимыми инфекциями не всегда эффективна, а зачастую вовсе не может быть проведена, поэтому в отсутствие вакцины эффективными остаются противовирусные препараты.

Синтезировано производное клозо-декаборатного аниона $[B_{10}H_9-O(CH_2)_4C(O)-His-OMe]^{2-}$ с функциональной группой His-OMe, связанной с кластерным анионом бора спейсером $O(CH_2)_4$ (рис. 1б). Изучена противовирусная активность его натриевой соли *in vitro* в отношении вируса гриппа A/Moscow/01/2009(H1N1)pdm09. Показано, что соединение обладает противовирусной активностью при 10 и 5 мкг/мл и демонстрирует отсутствие цитотоксичности до 160 мкг/мл. Проведено сравнение активности целевого соединения с адамантан-содержащим аналогом - производным римантадина (рис. 1а) и показана его более высокая активность по сравнению с $HCl \cdot H-His-Rim$ (процент ингибирования составил 91.0 и 88.0% при концентрации 5 и 10 мкг/мл против 47 и 62% для производного римантадина соответственно).



Благодарности – работа выполнена в рамках гранта РФФИ 20-03-00763.

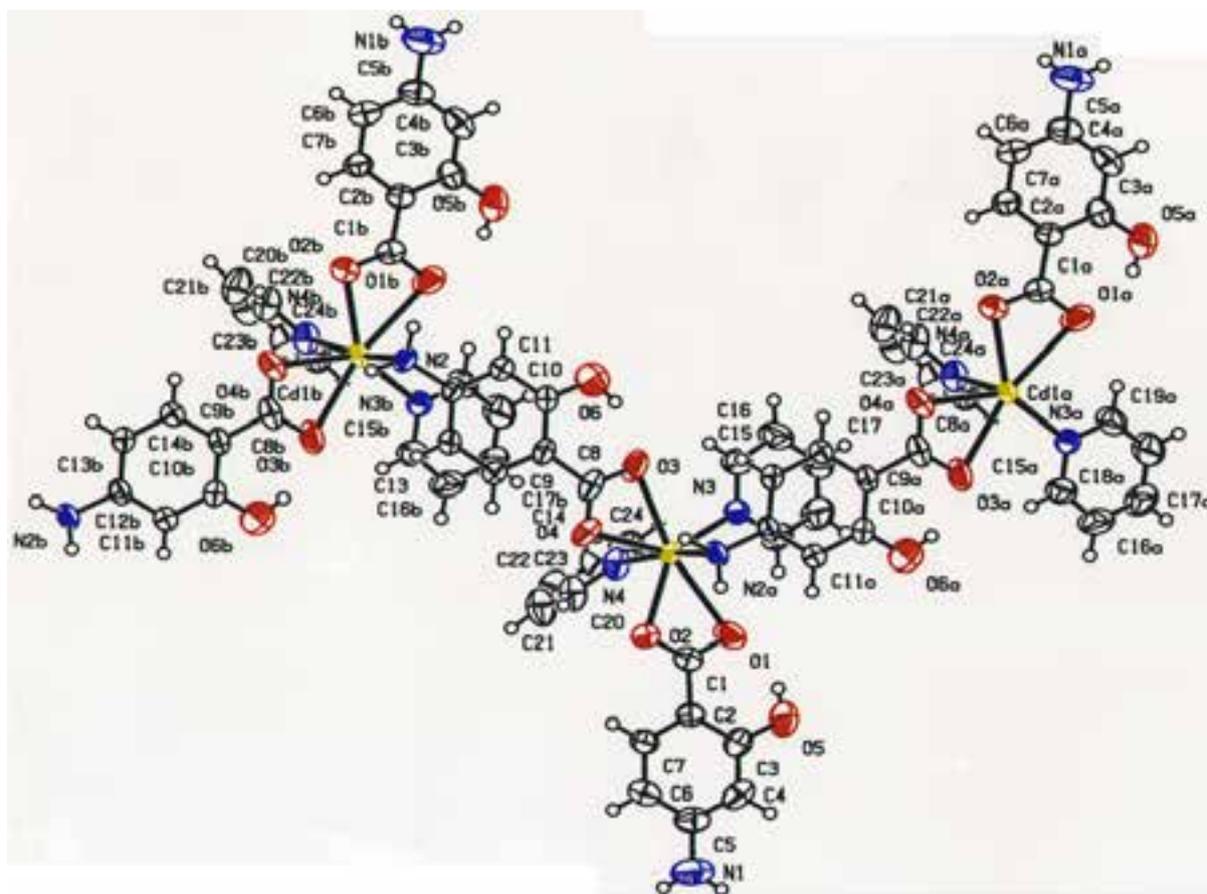
e-mail: gtim@fmradio.ru

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ И МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА БИС-(N-АМИНОСАЛИЦИЛАТО)-ДИ-ПИРИДИНА КАДМИЯ(II).

С.С. Гасанова

Азербайджанский государственный Аграрный Университет. Г. Гянджа

Пара-аминосалициловая кислота и её Na соль являются биологически активных препаратов, которые применяются в медицине как противотуберкулёзных препаратов. С другой стороны полидентатные лиганды имеющие в молекуле донорные атомы -N и -O являются антидотными свойствами, которые в организме образуют не растворимые хелатные комплексы ядовитыми тяжёлыми металлами как Cd(II) и Pb(II). С этой целью синтезирован и изучены структуры нового комплекса бис-(*p*-аминосалицилато)-ди-пиридина Cd(II). Рентгеноструктурной анализ проведено в автоматическом дифрактометре Bruker APEKS CCD. Новый аддукт кристаллизуется в моноклинной сингонии с параметрами: $a=11,9514$; $b=13,5885$ $c=15,8005\text{Å}$, $\beta=111,3920^\circ$, $V=2385,5\text{Å}^3$, $Z=4$, $R=0,031$



Кристаллическая и молекулярная структура бис-парааминосалицилато-ди пиридина Cd (II)

Как видно на рисунке карбоксильная группа кислоты координируется атомов кадмия по бидентатному способами в хелатном типе. Связь $\text{Cd}-\text{O}(1)=2,300(2)\text{Å}$. Донорный атом азота молекулы пиридина координируется атомом Cd(II) в транс положение в расстоянии $\text{Cd}-\text{N}=2,394$ и $2,323\text{Å}$. Координационная число дополняется до семи с помощью атома азота аминогрупп соседнего молекулы лиганда.

e-mail: seadet_hesenova76@mail.ru



BIOACTIVE BISMUTH COMPLEXES OF STERICALLY HINDERED DERIVATIVES OF 4,6-DI-*TERT*-BUTYL-2,3-DIHYDROXYBENZALDEHYDE

M.Y. Gvozdev^a, N.V. Loginova^a, N.P. Osipovich^b, G.A. Ksendzova^b, T.V. Koval'chuck^a

^a*Belarusian State University, Minsk, Belarus*

^b*Research Institute for Physical Chemical Problems, Minsk, Belarus*

A perspective group in modern development of novel chemotherapeutic agents with a broad spectrum of activities, differing from antibiotics in their action mechanism, can be functionalized phenolic derivatives and their Bi(III) complexes. Unlike many antibiotics, Bi(III) complexes are able to realize several mechanisms of biocidal action (caused mainly by metal ions) involving such targets as functional groups in various enzymes, nucleic acids and others [1]. It has been found that some of phenolic derivatives are able to slow down the oxidation processes in chemical model systems [2]. The combination of antimicrobial and antioxidant activities allows one to consider these compounds as promising ligands for the development of novel broad spectrum metallotherapeutic agents. The procedure of synthesis of Bi(III) complexes with 4,6-di-*tert*-butyl-3-((phenylimino)methyl)benzene-1,2-diol (**I**), 4,6-di-*tert*-butyl-3-((*p*-tolylimino)methyl)benzene-1,2-diol (**II**), 4,6-di-*tert*-butyl-3-(((4-methoxyphenyl)imino)methyl)benzene-1,2-diol (**III**), 4,6-di-*tert*-butyl-3-(((4-hydroxyphenyl)imino)methyl)benzene-1,2-diol (**IV**), 4,6-di-*tert*-butyl-3-(((4-nitrophenyl)imino)methyl)benzene-1,2-diol (**V**) and their separation as amorphous powders was developed; the composition, coordination cores and physico-chemical characteristics of these complexes were investigated by means of elemental analysis, FT-IR, UV-Vis, ¹H-NMR, XRD and conductivity measurements. According to the results of pharmacological screening, bismuth(III) complexes may be considered as potential chemotherapeutic agents comparable to those of widely used bismuth-containing drugs.

[1] Hambley, T. W., *Science*, **2007**, *318*, 1392-1393.

[2] Ksendzova, G. A., Sorokin V. L., Edimecheva I. P., Shadyro O. I. *Free Radic. Res.*, **2004**, *38*, 1183-1190.

e-mail: loginonv@gmail.com

СИНТЕЗ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА 1,3-АЛЬТЕРНАТ ПРОИЗВОДНЫХ КАЛИКС[4]АРЕНА, ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ 1,3-ДИКЕТОНЫМИ ГРУППАМИ

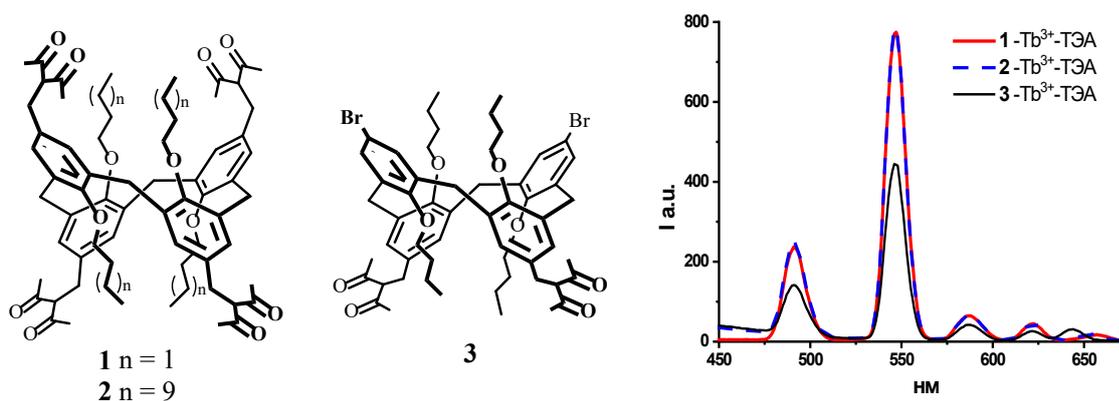
Г.Ш. Гимазетдинова^a, Р.Н. Нагимов^a, С.Н. Судакова^b, С.Н. Подъячев^b

^aКазанский национальный исследовательский технологический университет,
420015, Казань ул. К.Маркса, 68, Россия

^bИОФХ им. А.Е. Арбузова, ФИЦ КазНЦ РАН, 420088, Казань, ул. Арбузова, 8, Россия

1,3-дикетоны и каликс[4]арены являются востребованными соединениями в органической, координационной и супрамолекулярной химии. Ранее нами были изучены бис- и тетра-1,3-дикетоны на каликс[4]ареновой и тиакаликс[4]ареновой платформах в конформации конус [1-4]. Однако синтез подобных соединений, в 1,3-альтернат стереоизомерной форме имеет особый интерес. Соединения такого типа могут быть использованы для получения металл-координационных полимеров, а также биядерных комплексов с пространственно разделенными центрами координации. Свойства таких соединений и их комплексов могут иметь существенные отличия по сравнению с их конус-аналогами.

В связи с этим нами был разработан синтетический подход для получения тетра- и бис-1,3-дикетонов, закрепленных на 1,3-альтернат каликс[4]ареновой платформе. Введение бутиловых и додециловых алкильных заместителей на каликс[4]ареновую платформу позволяет регулировать гидрофобные свойства лигандов и их комплексов.



Комплексом физико-химических методов установлены состав и структура полученных соединений. Изучены спектральные и люминесцентные характеристики комплексов, образованных с ионами Tb³⁺. Проведено сопоставление этих свойств со свойствами их 1,3-дикетонных аналогов, находящихся в конформации конус.

- [1] S.N. Podyachev, S.N. Sudakova, G.Sh. Gimazetdinova, N.A. Shamsutdinova, V.V. Syakaev, T.A. Barsukova, N. Iki, D.V. Lapaev, A.R. Mustafina, *NJC*, **2017**, *41*, 1526 – 1537.
[2] S.N. Podyachev, G.Sh. Gimazetdinova, S.N. Sudakova, N.A. Shamsutdinova, D.V. Lapaev, V.V. Syakaev, A.T. Gubaidullin, R.N. Nagimov, A.R. Mustafina, *Tetrahedron*, **2017**, *73*, 5397-5407.
[3] С.Н. Подъячев, Г.Ш. Гимазетдинова, С.Н. Судакова, Нагимов Р.Н., *ЖОХ*, **2017**, *18*, 1476-1786.
[4] S.N. Podyachev, S.N. Sudakova, G.Sh. Gimazetdinova, R.N. Nagimov, A.T. Gubaidullin, V.V. Syakaev, D.V. Lapaev, O.B. Bazanova, *Tetrahedron Letters*, **2018**, *59*, 2695-2699.

e-mail: goolnaz31@mail.ru, rinas.nagimov@gmail.com, sudakova@iopc.ru, sudakova@iopc.ru.



ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ ПОРФИРИНОВ С ПЕРОКСИДОМ БЕНЗОИЛА

М. Глазкова, А. Медведева, М. Гудырина, Т. Агеева

ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет», Иваново, РФ

В настоящее время неиссякаемый интерес ученые всего мира испытывают к изучению свойств, а значит – перспектив для практического применения различных макрогетероциклических соединений и функциональных материалов на их основе. Так, еще в прошлом столетии было установлено, что некоторые металлокомплексы порфиринов могут взаимодействовать с пероксидом бензоила с образованием уникальных форм – изопорфиринов [1]. Это неклассическая таутомерная форма порфирина, в которой один из N-связанных протонов смещается к внешнему мезоуглеродному атому, что сопровождается потерей макроциклической ароматичности [2].

Критический анализ литературных источников по теме изопорфиринов показывает, что исследования в этой области перспективны и позволяют разработать методики получения современных функциональных материалов [3, 4]. Однако так и не были сформированы основные закономерности взаимодействия металлопорфиринов с пероксидом бензоила.

Нами впервые были изучены особенности взаимодействия мезо-тетрафенилпорфиринов цинка, кобальта, меди, никеля, титана, рутения с пероксидом бензоила, пероксидом лаурилы как в растворе (хлороформ, этилацетат, толуол), в мономере (метилметакрилат), так и в полимерной матрице (полиметилметакрилат, полистирол) [5]. Установлено, что в процессе окисления в неполярных растворителях в избытке пероксида бензоила образуются устойчивые в растворе изопорфирины (за исключением порфиринов никеля и титана). Введение иницирующей системы «порфиринат кобальта – пероксид бензоила» в метилметакрилат ведет к ускоренной полимеризации мономера, а также влияет на характеристики получаемого полимера. Причем, спектрально в условиях эксперимента фиксируется образование соответствующих изопорфиринов кобальта. В полимерной матрице изопорфиринов металлов образуются при взаимодействии порфиринов цинка и кобальта с остаточным количеством пероксида бензоила, который чаще всего используется при получении полистирола и полиметилметакрилата.

[1] Y. Takeda, Sh. Takahara and Y. Kobayashi, *Chemistry letters*, **1990**, 2103-2106.

[2] P. Schweyen, M. Hoffmann and Jens Krumsieck, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, 55, 1-5.

[3] J. Bhuyan, *Dalton Transactions*, **2015**, 44(36), 15742-15756.

[4] M. Boudiaf, Y. Liang and R. Lamare, *Electrochimica Acta*, **2019**, 309, 432-449.

[5] М. Глазкова, М. Петрова, Ю. Родина, *Изв. вузов. Химия и хим. технология*, **2020**, 63(10), 110-116.

Благодарности – исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ФГБОУ ВО «ИГХТУ», в рамках Государственного задания (проект № FZZW-2020-0008).

e-mail: mega2010@mail.ru, tageeva@iuct.ru



ПЕРБРОМИРОВАННЫЕ СУЛЬФОНИЕВЫЕ И АММОНИЕВЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ КЛОЗО-ДЕКАБОРАТНОГО АНИОНА

А.В. Голубев, А.Ю. Быков, К.Ю. Жижин, Н.Т. Кузнецов

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, Москва, Россия

Слабо координирующие анионы играют важную роль в фундаментальных и прикладных химических исследованиях. К данному классу анионов можно отнести различные полиэдрические соединения бора, пергалогенированные аналоги которых могут быть использованы для стабилизации высоко реакционноспособных катионов: H^+ , $(CH_3)^+$, $(R_3Si)^+$ [1], $(Et_2Al)^+$ [2]. Однако, из-за наличия двойного отрицательного заряда на анионе данные соединения обладают высокой энтальпией кристаллической решетки, что следовательно снижает растворимость данных соединений в органических растворителях. Данную проблему можно обойти, введя экзо-полиэдрические функциональные группы со связью B-S или B-N [3].

В данной работе представлен ряд пербромированных сульфониевых и аммониевых производных клозо-декаборатного аниона с общей формулой $[2-B_{10}Br_9SR_2]^-$, $[2-B_{10}Br_9NPr_3]^-$ ($R = n-Pr, n-Bu, n-C_8H_{17}, n-C_{12}H_{25}, n-C_{18}H_{37}$). Строение полученных соединений было установлено методами мультядерной ЯМР-спектроскопией, элементным анализом и данными рентгеноструктурного анализа (Рис.1).

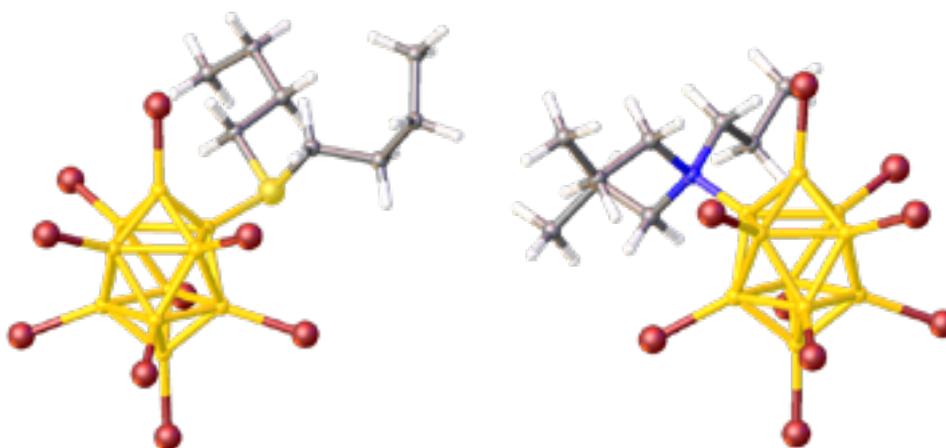


Рис. 1. Строение анионов $[B_{10}Br_9SBu_2]^-$ (слева) и $[B_{10}Br_9NPr_3]^-$ (справа)

[1] C.A. Reed, H^+ , CH_3^+ , and R_3Si^+ Carborane Reagents: When Triflates Fail, *Acc. Chem. Res.*, **2010**, 43 (1), 121–128;

[2] K.C. Kim, C.A. Reed, G.S. Long, A. Sen, Et_2Al^+ Alumenium Ion-like Chemistry. Synthesis and Reactivity toward Alkenes and Alkene Oxides, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124 (26), 7662–7663;

[3] I.B. Sivaev, A.V. Prikaznov, D. Naoufal, Fifty Years of the Closo-Decaborate Anion Chemistry, *Collect. Czechoslov. Chem. Commun.*, **2010**, 75 (11), 1149–1199.

Благодарности – исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20–33–90118.

e-mail: golalekseival@mail.ru



СПЕКТРОСКОПИЯ ПОЛИТИТАНАТОВ КАЛИЯ ИНТЕРКАЛИРОВАННЫХ ИОНАМИ ЖЕЛЕЗА

О.Ю. Грапенко^а, А.В. Козинкин^а, Л.А. Максимова^б, Н.О. Морозова^б, А.А. Чепель^б

^аНИИ физики Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, РФ

^бСаратовский государственный технический университет, Саратов, РФ

Методами рентгеновской фотоэлектронной и мессбауэровской спектроскопии исследованы полититанаты калия (ПТК) с интеркалированными ионами железа. ПТК образуют структуру голландита $K_xM_yTi(8-y)O_{16}$, и их можно модифицировать в водных растворах переходных металлов (M_y), частично замещая $Ti(3+)$ на $M(3+)$. Был исследован ПТК с внедренными ионами железа (около 7% атомных) - $K_{1.46}Fe_{0.8}Ti_{7.2}O_{16}$.

Синтез ПТК проводили согласно методике [1]. Рентгеновские фотоэлектронные спектры (РФЭС) ПТК с внедренными ионами железа были получены на многофункциональном рентгеновском микрозонде ESCALAB 250 с Al K α - излучением (1486.6 эВ). Энергии связи уточнялись по линии 1s углерода (285 эВ). Были получены и проанализированы 2p – спектры титана, железа и 1s – спектры кислорода. Абсолютное энергетическое разрешение 0.6 эВ определено по линии серебра 3d (5/2). Мессбауэровские спектры получены при комнатной температуре на спектрометре MC1104Em с использованием стандартного источника γ -излучения ^{57}Co в матрице хрома. Изомерные сдвиги определялись относительно α -Fe.

РФЭС ПТК свидетельствует о том, что в 2p – спектрах титана проявляются в основном состояние $Ti(4+)$, более 85%, и частично состоянию $Ti(3+)$, менее 15%. Такая примесь трехвалентного титана обусловлена присутствием ионов калия в ПТК и для сохранения электронейтральности часть атомов титана переходит в трехвалентное состояние. Внедрение ионов переходных металлов должно происходить за счет замещения ионов трехвалентного титана, при этом вопросы о конечном зарядовом состоянии атомов титана и внедренных атомов переходных металлов в ПТК остаются актуальными и требуют дополнительных исследований.

Как показали наши РФЭС исследования в модифицированном соединении ПТК с интеркалированными ионами железа, кроме $Ti(+4)$ присутствует небольшая примесь $Ti(+3)$, соответственно 82.2% и 17,8%, с ошибкой измерения около $\pm 0.5\%$. РФЭС Fe2p по своей форме и энергетическому положению указывают на тот факт, что ионы железа при внедрении в матрицу ПТК находятся в состоянии окисления трехвалентного железа. Метод мессбауэровской спектроскопии согласуется с этим выводом и дает следующие уточнения. Из внедренных атомов железа около 78 % находятся в парамагнитном трехвалентном состоянии и 22% в магнитном трехвалентном состоянии α -Fe $_2$ O $_3$. То есть можно сделать вывод, что только 78 % из внедренных ионов железа замещают в кислородных октаэдрах трехвалентные атомы титана.

В O1s – спектрах кроме кислорода ПТК наблюдаются небольшие примеси кислорода, адсорбированного на поверхности, и кислорода принадлежащих OH группе или воде.

[1] T. Monjaras, A.V. Gorokhovskiy, J.I. Garcia, *J. Am. Ceram. Soc.*, **2008**, V.91, 9, P. 3058.

Благодарности – работа выполнена при финансовой поддержке ЮФУ (проект №ВнГр-07/2020-01-ИФ).

e-mail: grapenko@sfedu.ru; veles777@list.ru



РЕНТГЕНОВСКИЕ ФОТОЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ ПОЛИТИТАНАТОВ КАЛИЯ ИНТЕРКАЛИРОВАННЫХ ИОНАМИ МАРГАНЦА

О.Ю. Грапенко^а, А.В. Козинкин^а, Л.А. Максимова^б, Н.О. Морозова^б, А.А. Чепель^б

^аНИИ физики Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, РФ

^бСаратовский государственный технический университет, Саратов, РФ

Полититанаты калия (ПТК) являются фотокатализаторами очистки воды, что определяет актуальность исследования их электронного строения. Синтез ПТК проводили согласно методике [1]. ПТК с интеркалированными ионами марганца представляют собой порошки твердых растворов, имеющих структуру голландита: $K_xM_yTi(8-y)O_{16}$, полученных при термической обработке ПТК, модифицированных в водных растворах различных переходных металлов (М). Конкретно был исследован уточненный по данным РФЭС состав модифицированного ПТК с внедренными ионами марганца – $K_{1.43}Mn_{1.6}Al_{0.4}Ti_6O_{16}$.

Рентгеновские фотоэлектронные спектры (РФЭС) ПТК с внедренными ионами марганца были получены на многофункциональном рентгеновском микронзонде ESCALAB 250 с Al K α - излучением (1486.6 эВ). Энергии связи уточнялись по линии 1s углерода (285 эВ). Были получены и проанализированы 2p – спектры титана и марганца, 1s – спектры кислорода. Абсолютное энергетическое разрешение 0.6 эВ определено по линии серебра 3d (5/2).

РФЭС ПТК с калием свидетельствует о том, что в 2p – спектрах титана присутствуют пики, как соответствующие состоянию Ti (4+) (более интенсивный пик), так и состоянию Ti (3+). Действительно, чтобы соблюдалась электронейтральность, ионы калия приводят к уменьшению усредненного заряда титана. Если интеркалируемые ионы переходного металла (М) будут иметь заряд меньше чем +4, например, +3 или +2, то при замещении такими ионами переходных металлов некоторой части атомов титана 4+ электронейтральность также будет достигаться. При внедрении достаточного количества ионов переходных металлов с зарядом +3, атомы титана даже могут остаться в состоянии +4, поэтому важно определение зарядовых характеристик как атомов титана, так и атомов внедренного переходного металла в модифицированном ПТК.

В исследованном модифицированном соединении ПТК с интеркалированными ионами марганца в 2p – спектрах титана, кроме 4-х валентного титана Ti (+4) проявляется небольшая примесь Ti (+3). Измеренное соотношение Ti (+4) и Ti (+3) составило 90.6% и 9,4% соответственно, с ошибкой измерения около $\pm 0.5\%$.

В O1s – спектрах кроме кислорода, принадлежащего соединениям ПТК наблюдаются небольшие примеси кислорода, адсорбированного на поверхности, и кислорода принадлежащих ОН группе или воде.

Спектры Mn2p по своей форме и энергетическому положению указывают на тот факт, что ионы марганца при внедрении в матрицу ПТК образует окислы Mn_2O_3 , то есть атомы марганца находятся в состоянии окисления +3.

[1] T. Monjaras, A.V. Gorokhovskiy, J.I. Garcia, *J. Am. Ceram. Soc.*, **2008**, V.91, 9, P. 3058.

Благодарности – работа выполнена при финансовой поддержке ЮФУ (проект №ВНГр-07/2020-01-ИФ).

e-mail: grapenko@sfedu.ru; veles777@list.ru



ПРОЦЕССЫ ОБРАЗОВАНИЯ И КАТОДНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ КОМПЛЕКСОВ ЦИНКА(II) И НИКЕЛЯ(II) В РАСТВОРАХ НЕКОТОРЫХ АМИНОКИСЛОТ И КОМПЛЕКСОНОВ

С.Н. Гридчин^a, В.М. Никольский^b

^aИвановский государственный химико-технологический университет, Иваново, РФ

^bТверской государственный университет, Тверь, РФ

В настоящей работе представлены результаты потенциометрических, calorиметрических, спектрофотометрических и вольтамперометрических исследований процессов кислотно-основного взаимодействия и образования комплексов цинка(II) и никеля(II) в растворах некоторых аминокислот и комплексонв.

В качестве объектов исследования использованы триметилендиамин-N,N,N',N'-тетрауксусная, тетраметилендиамин-N,N,N',N'-тетрауксусная, гексаметилендиамин-N,N,N',N'-тетрауксусная, этилендиамин-N,N,N',N'-тетрауксусная, N-(β-гидроксиэтил)-этилендиамин-N,N',N'-триуксусная, этилендиамин-N,N'-диглутаровая, этилендиамин-N,N'-диянтарная, этилендиамин-N,N'-бис-(β-гидрокси-α-пропионовая), этилендиамин-N,N'-бис-(α-пропионовая), N-(β-гидроксиэтил)-имино-N,N-диуксусная, N-метилимино-N,N-диуксусная, нитрило-N,N,N-триуксусная, имино-N,N-диуксусная, аспагиновая, глутаминовая кислоты, аланин, глицин, диглицин, серин, гомосерин, треонин, триэтанолламин.

При 298.15 К в интервале значений ионной силы от 0.1 до 1.5 моль/л определены величины констант и тепловых эффектов исследованных равновесий. Полученные результаты сопоставлены с данными для ряда родственных аминокарбоновых соединений. Проанализировано влияние природы и концентрации “фонового” электролита на реализацию протолитических и координационных равновесий. Рассчитаны стандартные термодинамические характеристики ($\lg K^\circ$, DG° , DH° , DS°) соответствующих реакций.

Рассмотрены возможные причины изменения энтальпийного и энтропийного вкладов в устойчивость комплексов в зависимости от строения центрального иона и структуры лиганда (дентатность и способ координации лиганда, наличие гидрофобных и гидрофильных заместителей, особенности сольватации цвиттер-ионов, степень гидратации исходных реагентов и продуктов реакции).

Исследованы процессы электроосаждения сплавов цинка с никелем на сталь 08КП. Проанализировано влияние конкурирующих равновесий комплексообразования и кислотно-основного взаимодействия в растворах амино- и карбоксилсодержащих соединений на электрохимические процессы, протекающие на поверхности электрода. На основании результатов настоящего исследования и выполненных ранее [1,2] исследований растворов некоторых хелатообразующих соединений разработаны комплексные электролиты для получения гальванических сплавов цинк–никель. Осаждаемые покрытия обладают хорошими механическими и антикоррозионными свойствами.

[1] Е.В. Беляева, В.М. Никольский, С.Н. Гридчин, *Патент РФ № 2627319, Оpubл. 07.08.2017, Бюл. 22.*

[2] Р.Ф. Шеханов, С.Н. Гридчин, А.В. Балмасов, *Патент РФ № 2511727, Оpubл. 10.04.2014, Бюл. 10.*

Благодарности – работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР № FZZW-2020-0009.

e-mail: sergei_gridchin@mail.ru

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ АЛКИЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ СКАНДИЯ С МОНОДЕНТАТНЫМИ ННС-ЛИГАНДАМИ

Г. Гурина^a, И. Лапшин^a, А. Трифионов^{a,b}

^aИнститут металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН,
Нижний Новгород, РФ

^bИнститут элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, РФ

Алкильные комплексы скандия, координированные ННС-лигандами, зарекомендовали себя эффективными предкатализаторами реакций полимеризации олефиновых и диеновых мономеров [1].

В ходе настоящей работы был получен трис(алкильный) комплекс скандия, содержащий нейтральный ННС-лиганд, 1,3-бис(2,6-диизопропилфенил)-4,5-диметилимидазол-2-илиден. На основе полученного комплекса были созданы эффективные каталитические системы ($[\text{Sc}]/[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$; $[\text{Sc}]/[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]/\text{AlBu}_3$, $[\text{Sc}]/[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]/\text{AlBu}_2\text{H}$) полимеризации σ -олефинов.

При замене арильных заместителей при атомах азота ННС на алкильные (1,3-ди-трет-бутилимидазол-2-илиден) была обнаружена необычная для комплекса РЗЭ реакционная способность – внутри- и межмолекулярная С-Н активация, приводящая к образованию соединения нового типа. Строение трехъядерного комплекса скандия, центрированного трианионным атомом углерода, установлено методом рентгеноструктурного анализа.

При помощи кинетического мониторинга было установлено, что процесс формирования гетеролептического алкильного три-скандиевого комплекса сопровождается элиминированием изобутилена и тетраметилсилана. Предполагается, что моноядерное ННС-производное скандия в момент образования подвергается комплексной внутри- и межмолекулярной активации С-Н связей, вследствие чего происходит «сборка» данного соединения сложного состава.

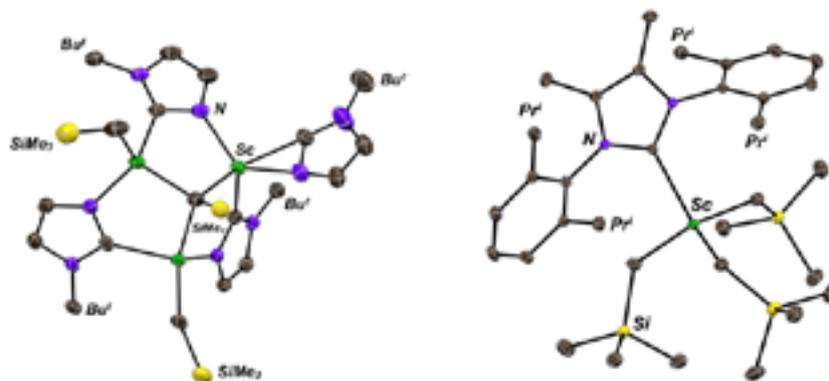


Рис. 1. Молекулярные структуры алкильных комплексов скандия

[1] Y. Pan, T. Xu, Y.-Sh. Ge and X.-B. Lu, *Organometallics*, **2011**, *30*, 5687-5694.

Благодарности – исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-73-10037).

e-mail: live_love_peace@mail.ru, trif@iomc.ras.ru



ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ПЛЕНОК ЛЕНГМЮРА-БЛОДЖЕТТ НА ОСНОВЕ КООРДИНАЦИОННОГО СОЕДИНЕНИЯ ТЕРБИЯ С 4-АЦИЛПИРАЗОЛ-5-ОНОМ

Ю. Девтерова, К. Кириллов, М. Соколов

Кубанский государственный университет, Краснодар, РФ

При формировании пленок Ленгмюра (ПЛ) и Ленгмюра-Блоджетт (ПЛБ) на основе комплексных соединений (КС) важным является поддержание в составе субфазы необходимой минимальной концентрации ионов комплексообразователей. Это связано с обратимостью процесса комплексообразования, приводящего к смещению равновесия в сторону разрушения КС на границе раздела фаз, при отсутствии в водной среде ионов комплексообразователей.

В данной работе на примере КС тербия(III) с 3-метил-1-фенил-4-стеарилпиразол-5-оном (НЛ) и 2,2'-бипиридином (bipy) состава $TbL_3 \cdot bipy$ были изучены изотермы сжатия ПЛ при различных концентрациях Tb^{3+} в субфазе. КС тербия(III) с 4-ацил-5-пиразолонами различного состава интересны своими высокими люминесцентными свойствами [1]. Анализ предельных площадей молекул (S) $TbL_3 \cdot bipy$ определенных по изотермам сжатия при различных концентрациях иона Tb^{3+} (рисунок 1) свидетельствует, что данное КС устойчиво на границе раздела водной фазы при минимальной концентрации более $C(Tb^{3+}) = 1 \cdot 10^{-5}$ М.

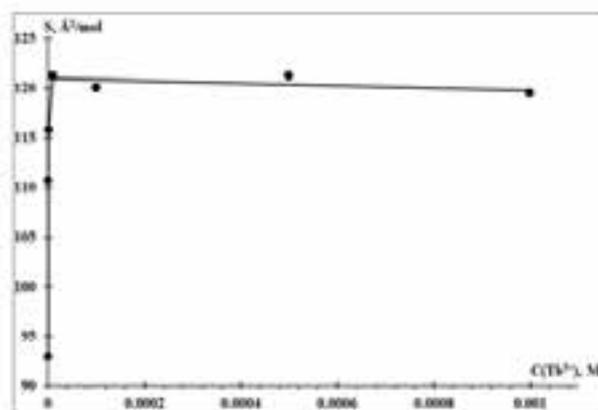


Рис. 1. Зависимость предельной площади, приходящейся на молекулу $TbL_3 \cdot bipy$, от концентрации Tb^{3+} в водной субфазе

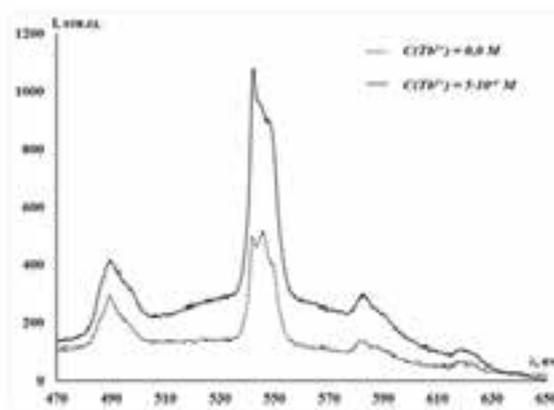


Рис. 2. Спектры люминесценции 10-ти слойных ПЛБ $TbL_3 \cdot bipy$, полученных при различных концентрациях Tb^{3+} в субфазе

Необходимо отметить, что интенсивность люминесценции десятислойной ПЛБ $TbL_3 \cdot bipy$, полученной на субфазе с $C(Tb^{3+}) = 5 \cdot 10^{-4}$ М, в 2 раза выше таковой для ПЛБ, полученной при $C(Tb^{3+}) = 0$ М (рисунок 2).

[1] V. Shul'gin, N. Pevzner, A. Gusev, M. Sokolov, et al, *J Coord Chem*, **2018**, 71 (24), 4228-4236.

Благодарности – работа выполнена в рамках проекта государственного задания Минобрнауки России FZEN-2020-0022.

e-mail: devterova8julia@gmail.com, kirillka.kir@bk.ru, sokolovme@mail.ru



ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА РЕАКЦИИ ЧАСТИЧНОГО ТРАНСФЕРНОГО ГИДРИРОВАНИЯ АЛКИНОВ, КАТАЛИЗИРУЕМОГО ПАЛЛАДИЙ/ННС-КОМПЛЕКСАМИ

**Е.А. Денисова, А.Ю. Костюкович, А.Н. Фахрутдинов, В.А. Корабельникова,
В.П. Анаников**

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, Москва, РФ

Гидрирование алкинов является важным процессом для тонкого органического синтеза, получения витаминов, ароматизаторов, лекарственных препаратов, природных соединений [1]. Использование катализаторов на основе палладия позволяет избежать появления побочных продуктов изомеризации и полного гидрирования, обеспечивает высокую толерантность в отношении функциональных групп [2]. В свою очередь, не требует доказательства универсальность использования М/ННС-систем. Данные катализаторы успешно применяются в большинстве реакций образования связей углерод-углерод и углерод-гетероатом [3]. Динамические трансформации Pd/ННС комплексов в условиях реакций кросс-сочетания довольно хорошо изучены [4]. Считается, что процесс гидрирования с участием Pd/ННС комплексов протекает через образование гидридных ННС-связанных палладиевых комплексов, которые являются довольно стабильными и могут быть выделены из раствора [5], что доказывает реализацию молекулярного механизма реакции гидрирования. Вместе с тем, некоторые исследователи отмечают образование наночастиц палладия (Pd NPs) из молекулярных Pd/ННС комплексов в реакции гидрирования алкинов с участием молекулярного водорода [6]. Было установлено, что вклад Pd NPs в образование целевого продукта невелик, и катализ, в основном, протекает на молекулярных комплексах.

В данной работе мы впервые изучаем механизм эволюции Pd/ННС комплексов в условиях неполного трансферного гидрирования алкинов. Комплекс физико-химических методов (ЯМР-спектроскопия, масс-спектрометрия, электронная микроскопия) в сочетании с квантово-химическими расчетами позволил определить процессы трансформации ¹³C-меченного молекулярного Pd/ННС комплекса во время целевой реакции. Согласно полученным данным основной вклад в образование продукта вносят ННС-модифицированные наночастицы палладия, образующиеся *in situ*. На основании квантово-химических расчетов показано, что ННС-модификация поверхности увеличивает каталитическую активность палладиевых наночастиц.

Исследование было проведено при поддержке Российского Научного Фонда, грант 20-73-00210.

- [1] P. Hauwert, R. Boerleider, S. Warsink, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 16900–16910.
- [2] D. Decker, H.-J. Drexler, D. Heller, T. Beweries, *Catal. Sci. Technol.*, **2020**, *10*, 6449-6463.
- [3] M. N. Hopkinson, C. Richter, M. Schedler, F. Glorius, *Nature* **2014**, *510*, 485– 496.
- [4] V. M. Chernyshev, E. A. Denisova, D. B. Eremin, V. P. Ananikov, *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 6957-6977.
- [5] J. Broggi, V. Jurcik, O. Songis, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, *135*, 4588-4591.
- [6] R. M. Drost, V. Rosar, S. Dalla Marta, et al., *ChemCatChem* **2015**, *7*, 2095 – 2107.

Благодарности – А.С. Галушко за проведение исследований методами РЭМ и ПЭМ.

e-mail: denisova@ioc.ac.ru



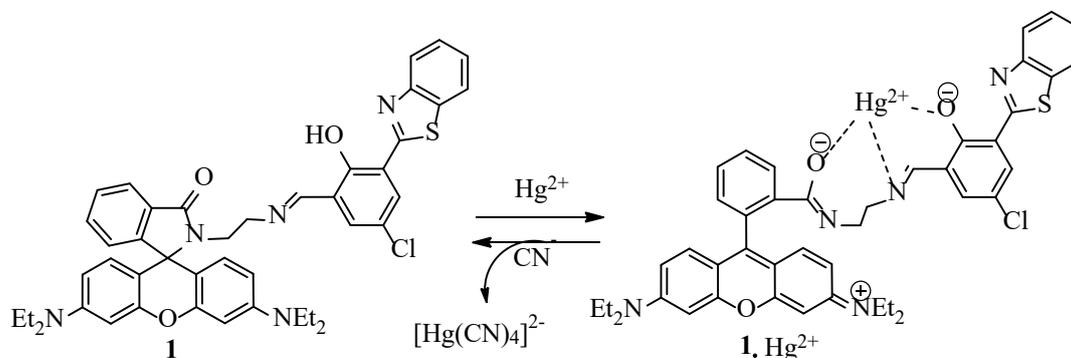
РОДАМИН–БЕНЗОТИАЗОЛЬНЫЙ КОНЬЮГАТ ДЛЯ ДЕТЕКТИРОВАНИЯ КАТИОНОВ Al^{3+} , Hg^{2+} И АНИОНА CN^-

А.Д. Дубоносов^a, В.Н. Подшибякин^b, Е.Н. Шепеленко^a, О.Ю. Карлутова^b,
И.В. Дубоносова^b, В.А. Брень^b

^aФедеральный исследовательский центр Южный научный центр
Российской академии наук, Ростов-на-Дону, РФ

^bНаучно-исследовательский институт физической и органической химии
Южного федерального университета, Ростов-на-Дону, РФ

Осуществлен дизайн, разработан метод синтеза, получен и исследован родамин-бензотиазольный конъюгат **1**. Изучение его спектрально-люминесцентных, иохромных и координационных свойств показало, что он является эффективным и селективным полифункциональным хемосенсором [1,2] для мониторинга катионов алюминия, ртути(II) и последовательного детектирования цианид-анионов.



Соединение **1** характеризуется длинноволновыми полосами поглощения 449 нм (этанол) и 470 нм (ацетонитрил), а также флуоресценцией в области 533-550 нм с величиной Стокса сдвига ~ 4000 см⁻¹. Взаимодействие конъюгата **1** с катионами Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Zn^{2+} , Hg^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Pb^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} и Fe^{3+} в этаноле селективно приводит к образованию *in situ* комплекса с катионом алюминия с изменением окраски раствора с желтой на ярко-красную. В CH_3CN появление полосы поглощения 561 нм наблюдается исключительно в присутствии катиона ртути(II). Наблюдаемые контрастные naked-eye эффекты связаны с раскрытием спирокольца родамина [2] и образованием комплексов **1**· M^{n+} . Одновременно появляются новые полосы флуоресценции при 580-590 нм. Комплекс **1**· Hg^{2+} избирательно обнаруживает анионы CN^- с восстановлением исходных спектров поглощения и флуоресценции, что придает соединению **1** свойства иохромного молекулярного переключателя.

[1] A.D. Dubonosov, V.A. Bren and V.I. Minkin, Enolimine-Ketoenamine Tautomerism for Chemosensing, In: *Tautomerism: Concepts and Applications in Science and Technology*, L. Antonov (Ed.), Wiley-VCH: Weinheim, **2016**, pp. 229-252.

[2] X. Chen, T. Pradhan, F. Wang, J.S. Kim and J. Yoon, *Chem. Rev.*, **2012**, *112*, 1910-1956.

Благодарности – исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, проект 0852-2020-0019. А.Д. Дубоносов и Е.Н. Шепеленко работали в рамках Государственного задания ЮНЦ РАН № 01201354239.

e-mail: aled@ipoc.sfedu.ru, vabren@sfedu.ru

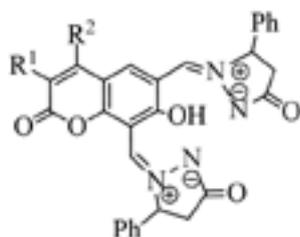
ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ КУМАРИН-АЗОМЕТИНОВЫЕ СЕНСОРЫ ДЛЯ ЭКСПРЕСС-АНАЛИЗА КАТИОНОВ И АНИОНОВ

А.Д. Дубоносов^a, О.Г. Николаева^b, О.С. Попова^b, О.Ю. Карлутова^b,
И.В. Дубоносова^b, В.А. Брень^b

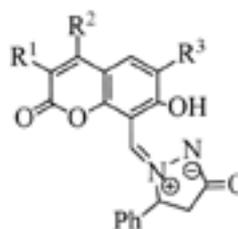
^aФедеральный исследовательский центр Южный научный центр
Российской академии наук, Ростов-на-Дону, РФ

^bНаучно-исследовательский институт физической и органической химии
Южного федерального университета, Ростов-на-Дону, РФ

Природные и синтетические кумарины обладают широким спектром биологических, фармакологических и фотофизических свойств [1], а *N,N'*-циклические азометинимины способны проявлять ионохромные и хемосенсорные свойства [2]. Мы осуществили синтез новых кумарин-азометиниминовых конъюгатов **1,2** и исследовали их спектральные, координационные и ионохромные свойства.



1: R¹ = H, R² = Me (a);
R¹ + R² = C₄H₄ (b)



2: R¹ = R³ = H, R² = Me (a); R¹ = H, R² = Me,
R³ = OH (b); R¹ = R² = C₄H₄, R³ = OH (c)

Соединения **1a,b** обладают поглощением в области 340-350 нм и 420-425 (плечо) нм, а также малоинтенсивной флуоресценцией 480 нм. Их взаимодействие с катионами Zn²⁺ и Cu²⁺ в ДМСО приводит к образованию *in situ* комплексов с изменением окраски с желтой на оранжевую. При этом появляются новые полосы эмиссии при 510-540 нм. Соединения **2a-c** активны по отношению к анионам F⁻, AcO⁻ и H₂PO₄⁻, а конъюгат **2c** образует оранжевый комплекс с катионами Hg²⁺. Одновременно наблюдается тушение исходной флуоресценции вследствие ингибирования ESIPT процесса. Сенсоры **1,2** могут быть использованы для экспресс-анализа ионов в растворах.

[1] A.D. Dubonosov, V.A. Bren, Fluorogenic Polyfunctional Coumarin-Based Chemosensors for Multianalyte Detection, In: *Fluorescence Methods for Investigation of Living Cells and Microorganisms*, Ed. Grigoryeva N, IntechOpen: London, 2020, pp. 353-376.

[2] V.A. Bren, A.D. Dubonosov, O.S. Popova, Photochromic and Ionochromic Properties of *N,N'*-Cyclic Azomethine Imines, In: *Current Research and Development in Chemistry*, Vol. 1, Ed. S. Harekrushna, Book Publisher International: London, 2020, pp. 18-28.

Благодарности – исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, проект 0852-2020-0019. А.Д. Дубоносов работал в рамках Государственного задания ЮНЦ РАН № 01201354239.

e-mail: aled@ipoc.sfedu.ru, vabren@sfedu.ru



ГЕОМЕТРИЧЕСКОЕ КОНСТРУИРОВАНИЕ НОВЫХ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР СОЕДИНЕНИЙ СЕМИВАЛЕНТНОГО НЕПТУНИЯ

И.В. Дуденков

Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН, Москва, РФ

На основе закономерностей строения известных по публикациям соединений нептуния (VII) и на основе экстраполяций по другим известным координационным состояниям актиноидов сконструированы наиболее вероятные новые кристаллические структуры, содержащие Np(+VII), в том числе одновременно с Np(+VI). Сконструированы несколько структур, возможных для псевдомолекулярного по коротким связям $[\text{Np}_2\text{O}_7]$ с обычной для пернептуатов искаженной до квадрата октаэдрической координацией 6=4+2: Cscс и Cmcс (для обоих $a \approx 16.28 \text{ \AA}$; $b \approx 5.93 \text{ \AA}$; $c \approx 5.93 \text{ \AA}$; $z=4$) и два варианта $I4_1/acd$ ($a \approx 5.93 \text{ \AA}$; $c \approx 32.56 \text{ \AA}$; $z=8$), а также форма Np_2O_7 (P21/m, $a \approx 6.20 \text{ \AA}$; $b \approx 7.42 \text{ \AA}$; $c \approx 7.08 \text{ \AA}$; $\beta \approx 109.59^\circ$) с координациями нептуния 6=4+2 и 7=2+5 в равных пропорциях. Сконструирован кристалл $[\text{Np}_2\text{O}_7(\text{OH}_2)_4] \times (0.5 \text{ H}_2\text{O})$ (P 4; $a \approx 9.30 \text{ \AA}$; $c \approx 5.49 \text{ \AA}$; $z=2$) с координацией Np(VII) 4+2, мостиковым кислородом искаженной до 3+1+2. Возможна и более плотная форма оксогидроксида Np(VII) $\{\text{NpO}_2(\text{OH})_3\}(\text{H}_2\text{O})$ с нептунильной координацией 8=2+6 с моноклинным (C2/m; $a \approx 6.93 \text{ \AA}$; $b \approx 12.01 \text{ \AA}$; $c \approx 5.62 \text{ \AA}$; $\beta \approx 113.99^\circ$) и тригональным политипами (пр. гр. P3₁12). Также сконструирован маловодный оксогидроксид Np(+VII) $\{(\text{NpO}_2)_3\text{O}_4(\text{OH})\}$ с координациями 6=2+4 (возможно и статистическое искажение до 6=4+2) и 7=2+5 в пропорции 1:2, с орторомбическим (Pnma; $a \approx 11.93 \text{ \AA}$; $b \approx 10.88 \text{ \AA}$; $c \approx 7.14 \text{ \AA}$; $z=4$) и моноклинным (P2₁/m) политипами. Сконструирован ряд кристаллов с сосуществованием Np(+VII) и Np(+VI): Np_3O_8 с координациями Np(VII) 6=4+2 и Np(VI) 7=2+5 с моноклинным (P2₁/m; $a \approx 7.57 \text{ \AA}$; $b \approx 8.13 \text{ \AA}$; $c \approx 15.20 \text{ \AA}$; $\beta \approx 115.57^\circ$; $z=4$) и орторомбическим (Pmmn; $a \approx 8.13 \text{ \AA}$; $b \approx 13.56 \text{ \AA}$; $c \approx 15.20 \text{ \AA}$; $z=8$) политипами, более плотные формы Np_3O_8 с координациями Np(VII) 6=4+2 и Np(VI) 8=2+6 симметрий Cmcс ($a \approx 8.14 \text{ \AA}$; $b \approx 6.85 \text{ \AA}$; $c \approx 14.56 \text{ \AA}$; $z=4$), C2/m (вар. 1) ($a \approx 6.85 \text{ \AA}$; $b \approx 8.14 \text{ \AA}$; $c \approx 7.94 \text{ \AA}$; $\beta \approx 113.45^\circ$; $z=2$), C2/m (вар. 2) ($a \approx 8.16 \text{ \AA}$; $b \approx 8.14 \text{ \AA}$; $c \approx 6.85 \text{ \AA}$; $\beta \approx 116.89^\circ$; $z=2$); $\text{Np}_5\text{O}_{16}(\text{OH})$ (C2/c; $a \approx 18.26 \text{ \AA}$; $b \approx 5.77 \text{ \AA}$; $c \approx 14.42 \text{ \AA}$; $\beta \approx 110.68^\circ$; $z=4$). Кроме того, сконструированы решетки для NpO_2F_3 (C2/m), NpO_3F плотная форма (Cmcс) и псевдомолекулярные формы (простейшая из них Aea2), NpO_2AsO_4 , NpO_2VO_4 , $\text{NpO}_3(\text{NO}_3)$ (Cmcс и Pmmn формы), $[\text{NpO}_2(\text{ClO}_4)_3]$ (R 3c), $[\text{NpO}_2(\text{NO}_3)_3]$, несоразмерные структуры с Np(VII, VI) $(\text{NO}_2)_{1-x}[\text{NpO}_2(\text{NO}_3)_3]$ ($x \approx 0.5 \div 0.67$). Сконструированы и решетки для известных, но структурно не исследованных пернептуатов щелочных металлов с общей формулой MNpO_4 (политипы Cmcс и $I4_1/acd$ для LiNpO_4 , P4₁ и Cmc21 для KNpO_4 , RbNpO_4 , CsNpO_4), а также сложные решетки $\text{K}_4(\text{PaF}_6)(\text{NpO}_4)_3$ (Im 3m; $a \approx 9.02 \text{ \AA}$; $z=2$), $\text{Cs}_7(\text{SO}_4)(\text{ZrF}_6)(\text{NpO}_4)_3$ (P 43m, $a \approx 8.76 \text{ \AA}$; $z=1$), $\text{CsBa}_3(\text{NpO}_4)_3\text{O}_2$ (P 31m, $a \approx 8.66 \text{ \AA}$; $c \approx 5.63 \text{ \AA}$; $z=1$). Для всех сконструированных структур вычислены параметры решеток и координаты атомов и составлены файлы стандартного cif-формата, пригодные для расчета порошковых дифрактограмм сравнения с помощью общедоступных программ MERCURY или VESTA. Для конструирования структур и вычисления их параметров и координат никакое программное обеспечение не использовалось.

e-mail: idudenkov@imet.ac.ru, ivdudenkoff@mail.ru



NI-BASED METAL-ORGANIC FRAMEWORK AS HETEROGENEOUS CATALYST FOR DISULFIDE ADDITION TO ACETYLENE

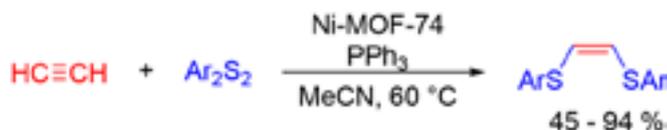
K.S. Erokhin, E.S. Degtyareva, V.P. Ananikov

N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

Synthesis and application of metal-organic frameworks (MOFs) is an important field of modern research. High tunability of pores serves specific sorption activity. Therefore, MOFs are considered as perspective materials for gas storage [1, 2]. They can also be used as solid catalysts. The combination of gas storage and catalytic applications is a promising area for synthetic purposes (especially for reactions that involve gaseous reagents).

Another important field of research is the synthesis of sulfur-containing substances, which are applied in pharmaceutical and material science as well as in industry [3]. Among the numerous ways of C-S bond formation, the most efficient are catalytic cross-coupling and addition reactions with alkenes or alkynes. Addition reactions are more attractive due to their atom economy. To date, many catalytic systems for the addition of thiols and disulfides to alkynes are developed based on Pd, Ni, Cu, and Rh [4]. Although the simplest alkyne, acetylene, is one of the most important reagents due to its availability, it stands aside and is rarely included in the scope of alkynes that is caused by special requirements.

In this work, a new method of Ni-MOF-catalyzed addition of aryl disulfide to acetylene is proposed [5]. The variety of Ni-containing MOFs was evaluated. Ni-MOF-74, synthesized from $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and 2,5-dihydroxyterephthalic acid with the addition of DABCO, was shown to be the best catalyst for the reaction. Its application allows to synthesize 1,2-bis(arylthio)ethenes with good yields (45-94 %) and high selectivity towards *cis*-isomer (Scheme 1). Such *cis*-ethene cannot be obtained in regular non-catalytic addition reactions, where a mixture of the *cis*-/*trans*-isomers with the prevailing amount of the thermodynamically more stable *trans*-isomer is typically expected. Mechanistic investigations have shown MOF's ability to stabilize the heterogeneous form of the catalyst by binding of forming nickel thiolate with the MOF structure. An important feature of the proposed catalyst is the retaining of its crystal structure during the catalysis. The reusability of the proposed MOF was evaluated in five sequential syntheses of Ph_2S_2 addition to acetylene. Interestingly, that after 1st cycle of the reaction conversion of the disulfide increased (~100 % in 2nd to 5th cycles)



Scheme 1. Ni-MOF-74-catalyzed addition of aryl disulfides to acetylene.

- [1] M.S. Denny, J.C. Moreton, L. Benz, S.M. Cohen, *Nat. Rev. Mater.*, **2016**, *1*, 16078.
[2] A. Cadiou, K. Adil, P.M. Bhatt, Y. Belmabkhout, M. Eddaoudi, *Science*, **2016**, *353*, 137–140.
[3] D.A. Boyd, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, *55*, 15486–15502.
[4] I.P. Beletskaya, V.P. Ananikov, *Chem. Rev.*, **2011**, *111*, 1596-1636.
[5] E.S. Degtyareva, K.S. Erokhin, V.P. Ananikov, *Catal. Commun.*, **2020**, *146*, 106119

e-mail: erokhin@ioc.ac.ru



ГЕТЕРОЛЕПТИЧЕСКИЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ГАЛЛИЯ И ИНДИЯ, СОДЕРЖАЩИЕ О-ИМИНОХИНОНОВЫЙ И БИПИРИДИЛЬНЫЙ РЕДОКС-АКТИВНЫЕ ЛИГАНДЫ

И.В. Ершова

*Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук,
Нижний Новгород, РФ*

Разработаны методики синтеза пятикоординационных производных галлия и индия, содержащих в своем составе редокс-активные лиганды различной природы – дианион 4,6-ди-*трет*-бутил-*N*-(2,6-диметилфенил)-*o*-иминобензохинона и 2,2'-бипиридил (схема 1).

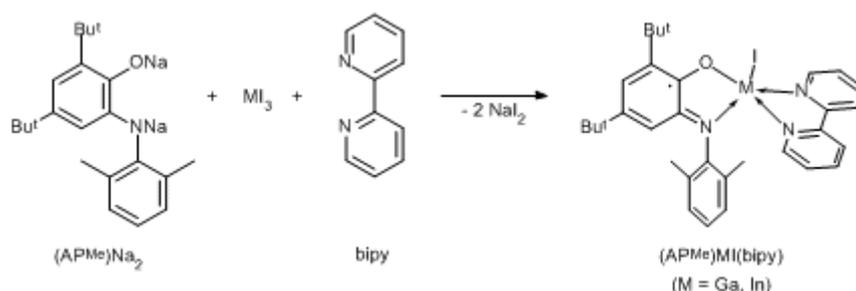


Схема 1

Полученные соединения охарактеризованы комплексом физико-химических методов исследования. Молекулярная структура соединения (APMe)GaI(bipy) установлена методом рентгеноструктурного анализа (рис. 1).

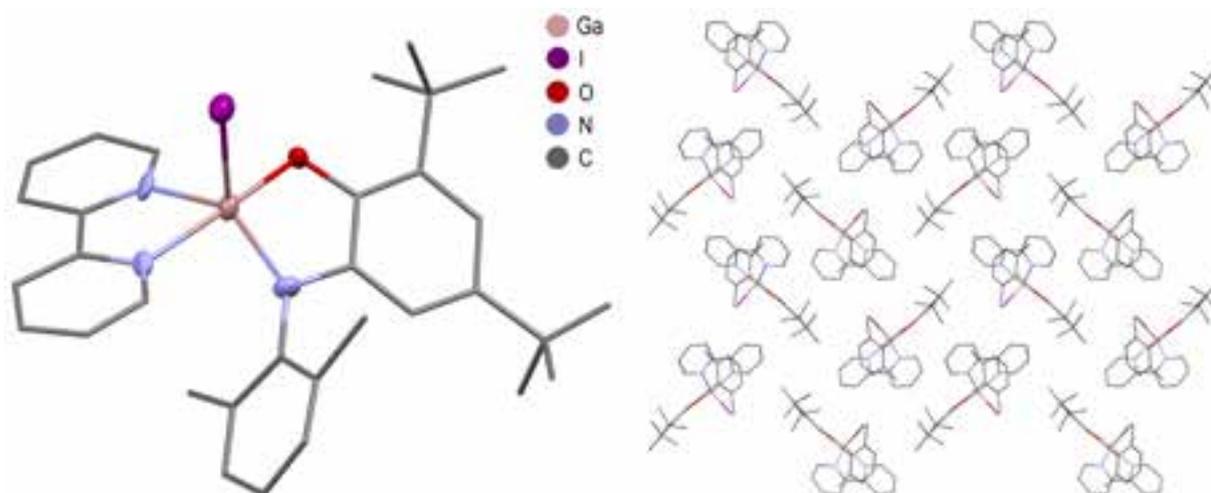


Рис. 1. Молекулярная структура (APMe)GaI(bipy) (слева) и вид элементарной ячейки комплекса (справа). Тепловые эллипсоиды приведены с 50% вероятностью. Атомы водорода не изображены для ясности.

Благодарности – работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам Президента Российской Федерации (Стипендия Президента РФ № СП-1538.2021.1)

e-mail: irina@iomc.ras.ru



ПЕРВЫЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ Pd(I) С НЕНАСЫЩЕННЫМИ ДИКАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ СО СТАБИЛЬНЫМИ ПАРАМАГНИТНЫМИ ЦЕНТРАМИ

И.А. Ефименко¹, Н.Т. Кузнецов¹, Н.Н. Ефимов¹, О.С. Ерофеева¹,
Л.И. Демина², А.А. Аверин²

¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, г. Москва

²Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, г. Москва

Впервые синтезированы и исследованы координационные полимеры Pd (I) с ненасыщенными дикарбонowymi кислотами: малеинат $\{[cis-Pd(C_4H_2O_4)(H_2O)] \cdot (H_2O)\}_n$ (**I**), цитраконат $\{[cis-Pd(C_5H_4O_4)(H_2O)] \cdot 2H_2O\}_n$ (**II**) и фумарат $\{[trans-Pd(C_4H_2O_4)(H_2O)] \cdot (H_2O)\}_n$ (**III**) со стабильными парамагнитными центрами в их полимерной матрице. Строительные блоки **I** - **III** представляют собой четырехядерные кластеры Pd (I) с соотношением Pd:дикарбоксилат ион равным 1:1, в котором каждый Pd (I) координирует только по одному атому кислорода каждой мостиковой карбоксилатной группы двух разных молекул кислоты, другой атом кислорода координируется ближайшим атомом Pd, что проявляется в уширении полос $\nu_{as}(COO)$ 1555 – 1516 cm^{-1} и $\nu_s(COO)$ 1383 - 1374 cm^{-1} в ИК спектрах. Координационная сфера каждого атома Pd (I) в кластере дополняется молекулой воды и связью Pd-Pd, определяющей в КР спектрах при 306 cm^{-1} . Строительный блок **III** с транс-расположением COO- групп принципиально имеет одинаковое строение с **I**, однако за счет разного цис-/транс-расположения карбоксилатных групп в **I** и **III** кластерные единицы будут отличаться величиной пор в них, что представляет интерес при создании материалов, окклюдирующих газы.



Возможные строительные блоки полимерных сетей **I**

Исследование **I** - **III** методом ЭПР спектроскопии показало наличие в них неспаренных электронов, свидетельствующее о незавершенности процессов формирования связей Pd-Pd в их полимерной матрице, скорость которых определяется природой комплексообразующей карбоновой кислоты. Так, в **I** и **II** с цис-расположением (-COO⁻) – групп содержание неспаренных электронов - $2.52 \cdot 10^{17}$ и $2.46 \cdot 10^{17}$ спин/г- на порядок ниже, чем в **III** с их транс-расположением – $1.75 \cdot 10^{18}$ спин/г. Нагревание **I** - **III** при 40°C 2 ч сопровождается не только потерей сольватных молекул воды, но и ускорением процесса образования связей Pd-Pd в их полимерной матрице, о чем свидетельствует заметное уменьшение количества неспаренных электронов после их нагревания и последующего хранения в течение 4 месяцев при комнатной температуре: в **I** до $1.08 \cdot 10^{17}$, во **II** до $5.02 \cdot 10^{16}$ и в **III** - $8.74 \cdot 10^{17}$ спин/г. Исследования **I** - **III** методами ТГ и ДТА в температурном интервале 30 – 250°C (5°/мин) подтвердили потерю сольватных молекул воды при 40 - 50°C. Начинаясь при 90 - 100°C потеря координированных молекул воды сопровождается полным разложением комплексов при 140-170°C.



COPPER (II) METALLACROWNS WITH INTERNAL SOLVATED NICKEL (II) CATIONS

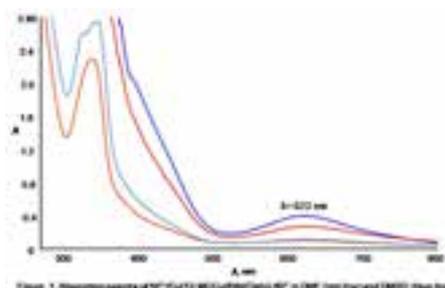
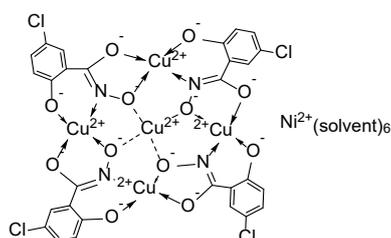
G.Zabrodina, R. Rumyantsev, G. Zhigulin, M. Katkova, S.Yu. Ketkov

G.A. Razuvaev Institute of Organometallic Chemistry RAS, Nizhny Novgorod, RUSSIA

Since the first metallacrowns have been reported by V. L. Pecoraro in 1989, enhanced interest was focused on these polynuclear metallamacrocyclic complexes named as metallacrowns (MC) due to their rich coordination chemistry and unique diversity of the functional properties. They are highly promising as luminescent sensors, catalysts, contrast reagents for magnetic resonance imaging, single-molecule magnets (SMMs), single-chain magnets (SCMs) and high-capacity sorbents [1].

Diverse metallacrowns with cyclic $[-M-N-O-]_n$ repeat units include the 9-MC-3, 12-MC-4, 15-MC-5, 18-MC-6 and 24-MC-8 to 60-MC-20 systems, which contain various (planar, inverse, dimeric, fused and stacked) structures. To build the homometallic pentanuclear copper (II) $[12-MC-4]^{2-}$ framework a variety of different ligands were used but only five structures based on salicylhydroximate are known. They bear the Me_4N^+ , $[Na(15-crown-5)]^+$, Et_4N^+ and Et_3N^+H counter ions. Homometallic pentacopper(II) $[12-MC-4]^{2-}$ metallacrown systems, with the 3d counter ion Mn^{2+} have been reported by Zaleski at al. in 2020. However, no copper 12-MC-4 metallacrowns on the basis of 5-chlorosalicylhydroxamic acid have been synthesized so far.

In this work, we present a novel pentanuclear copper (II) $[12-MC-4]^{2-}$ 5-chlorosalicylhydroximate metallacrown, forming dimers in crystal, with internal solvated nickel (II) counter ions. The complex can be prepared by the reaction of 5-chlorosalicylhydroxamic acid, copper (II) acetate and nickel (II) chloride in (DMF:MeOH=10:1) solution. The electronic absorption spectra of the authentic crystalline sample dissolved in DMF or DMSO (Figure 1) show the d-d absorption maximum at 622 nm ($\epsilon = 145 M^{-1} cm^{-1}$ per Cu(II)), suggesting the presence of the 12-MC-4 metallacrown in solution.



The behavior of the complex in DMF and DMSO solutions is similar, but the arrangement of $[12-MC-4]^{2-}$ metallacrown in the crystal structure of the dimer is determined by the solvent medium.

[1] a) J.C. Lutter, C.M. Zaleski, V.L. Pecoraro, *Advances in Inorganic Chemistry, Supramolecular Chemistry*, Volume 71, **2018**, Elsevier, 177-241p. b) M. Ostrowska, I. O. Fritsky, E. Gumienna-Kontecka and A. V. Pavlishchuk, *Coord. Chem. Rev.*, **2016**, 327-328, 304-332. c) P.Happ, Ch. Plenk, Eva Rentschler, *Coord. Chem. Rev.*, 2015, **289-290**, 238-260.

Acknowledgements – this work was supported by the Russian Science Foundation (projects № 18-13-00356).

e-mail: kudgs@mail.ru



СТРОЕНИЕ И ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТРИХЛОРОМОНОАКВАМАНГАТА(II) N-МЕТИЛЭТАНОЛАММОНИЯ

**М.А. Захаров, С.Р. Михеева, К.А. Пасешниченко, И.К. Кудрявцев,
А.М. Парфенова, Э.А. Вятчанина**

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва, РФ*

Ионные жидкости (ИЖ), содержащие ионы металлов, привлекают своими специфическими свойствами для применения в качестве катализаторов, молекулярных магнитов, электролитов для аккумуляторов и др. [1]. Ранее нами были изучены ряд металлосодержащих ионных жидкостей с точки зрения структуры и термических свойств [2,3].

Соединение трихлоромоноаквамanganат (II) N-метилэтаноламмония, $(\text{CH}_3\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH})[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_3]$, впервые был синтезирован по реакции безводного хлорида марганца (II) и хлорида N-метилэтаноламмония в мольном соотношении 1:2. Вещество представляло собой бесцветные призматические кристаллы, устойчивые на воздухе.

Методом РСА на монокристалле была определена кристаллическая структура данного соединения: моноклинная сингония, пр.гр. $P 2_1/c$, $a = 18.628(2) \text{ \AA}$, $b = 7.3177(7) \text{ \AA}$, $c = 14.8240(3) \text{ \AA}$, $\beta = 109.939(8)^\circ$, $V = 1899.6(3) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $d_{\text{выч}} = 1.786 \text{ г/см}^3$, $R_1 = 0.0658$.

В структуре можно выделить цепи из октаэдров $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_3]$ причем четыре атома хлора являются мостиковыми, а один – терминальным. При помощи водородных связей $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ между молекулами воды и спиртовыми группами 2,72-2,74(1) \AA , а также $\text{N}-\text{H}\cdots\text{Cl}$ (3,165-3,402 \AA) и $\text{O}-\text{H}\cdots\text{Cl}$ (3,261-3,343 \AA) эти цепи соединены с катионами N-метилэтаноламмония в слое параллельно плоскости xOz . Между слоями действуют ван-дер-Ваальсовы взаимодействия. Интересно отметить, что кроме найденных водородных связей в структуре присутствуют короткие расстояния между спиртовыми группами без участия атома водорода, что может свидетельствовать о возможном разупорядочении атомов водорода по нескольким позициям. На нулевых синтезах Фурье есть небольшие пики электронной плотности, свидетельствующие в пользу этого. Разупорядочение системы водородных связей было ранее нами обнаружено в родственном соединении трихлорманганата (II) диэтаноламмония, $(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}_2[\text{MnCl}_3]$ [4].

Методом ДСК были исследованы термические свойства полученного соединения. На кривой ДСК обнаружен один эндотермический эффект (при нагревании) при 25°C , что соответствует температуре плавления вещества.

В дальнейшем планируется провести электрохимические исследования на предмет окислительно-восстановительных переходов, а также измерение проводимости.

[1] Ionic Liquid Devices. *Smart Materials Ser.* Ed. by A. Eftekhari, RSC Publishing. 455 p.

[2] Zakharov M.A., Fetisov G.V., Veligzhanin A.A., et al. *Dalton Trans.*, **2015**, 44, 18576-18584.

[3] Захаров М.А., Филатова Ю.В., Быков М.А. и др. *Коорд. химия*, **2020**, 46, 249-256.

[4] Zakharov M.A., Aslanov L.A., Bykov M.A., Filatova Yu.V. *International Workshop on Chemical Crystallography and Structural Biology "The Second Struchkov Meeting"*, **13-16 Nov. 2018**, Moscow, Russia.

Благодарности – работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ №19-08-00672

e-mail: max@struct.chem.msu.ru



СТРОЕНИЕ И ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ С ТЕТРАБРОМОНИКЕЛАТ-АНИОНОМ

М.А. Захаров, Я.П. Корчагина, Е.В. Карпова, Т.М. Захарова, А.Д. Катаева,

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва, РФ*

Ионные жидкости (ИЖ), содержащие ионы металлов, привлекают своими специфическими свойствами для применения в качестве катализаторов, молекулярных магнитов, электролитов для аккумуляторов и др. [1]. Ранее нами были изучены ряд металлосодержащих ионных жидкостей с точки зрения структуры и термических свойств [2,3].

Четыре соединения с общей формулой $(A)_2NiBr_4$, где A = 1-бутил-3-метилимидазаций (*bmim*), 1-бутил-1-метилпиперидиний (*bmpip*), дипропилдиэтиламмоний (*dedpa*) и дибутилдипропиламмоний (*dbdpa*), были впервые синтезированы по реакции безводного бромида никеля и бромида соответствующего четвертичного основания в стехиометрическом соотношении. При комнатной температуре соединение $(bmim)_2NiBr_4$ представляло собой вязкую жидкость темно-синего цвета, соединения $(bmpip)_2NiBr_4$, $(dedpa)_2NiBr_4$, $(dbdpa)_2NiBr_4$ представляли собой кристаллические вещества синего цвета.

Методом РСА на монокристалле были определены кристаллические структуры соединений: $(bmpip)_2NiBr_4$, $(dmdpa)_2NiBr_4$, $(dbdpa)_2NiBr_4$. Соединение $(bmpip)_2NiBr_4$ кристаллизуется в моноклинной сингонии пр.гр. P 2₁/c, a = 16.417(4) Å, b = 10.682(4) Å, c = 16.942(5) Å, β = 110.06(2)°, V = 2790.81 Å³, Z = 4, d_{выч} = 1.644 г/см³, R₁ = 0,0723; соединение $(dedpa)_2NiBr_4$ кристаллизуется в тетрагональной сингонии пр.гр. P 4₂/nmc, a = b = 9.726(4) Å, c = 15.447(4) Å, V = 1461.21 Å³, Z = 2, d_{выч} = 1.761 г/см³, R₁ = 0,0678; соединение $(dbdpa)_2NiBr_4$ кристаллизуется в моноклинной сингонии пр.гр. P 2₁/c, a = 16.230(10) Å, b = 28.751(7) Å, c = 18.653(6) Å, β = 115.73(4)°, V = 7841.02 Å³, Z = 8, d_{выч} = 1.367 г/см³, R₁ = 0,0748.

Во всех структурах можно выделить слои катионов параллельно со слоями, состоящими как из катионов, так и из анионов в соотношении 1 к 1. Причем на один слой катионов приходится 2 смешанных слоя.

Методом ДСК и ДТА-ТГ были исследованы термические свойства полученных соединений. Так, соединение $(bmim)_2NiBr_4$ имеет только температуру стеклования -53.02(2)°C. T_{разл} = 297°C. Соединение $(bmpip)_2NiBr_4$ имеет T_{пл} = 73,98(2)°C и T_{разл} = 286°C, по потери массы можно предположить, что продуктом разложения является NiBr₂. Соединение $(dedpa)_2NiBr_4$ T_{пл} = 294,03(2)°C, но по данным ДТА-ТГ потеря массы начинается уже при 286°C. Отсюда можно сделать вывод о том, что данное соединение плавится с разложением. По потере массы можно заключить, что продуктом разложения является бромид никеля. Соединение $(dbdpa)_2NiBr_4$ T_{пл} = 105,07(2)°C, T_{разл} = 246°C.

Строение катионов ИЖ влияет на температуру плавления. Температура плавления снижается с увеличением ассиметрии катиона (переход от катионов *dedpa* и *dbdpa* к *bmpip*), а также в случае распределения положительного заряда по нескольким атомам благодаря мезомерному эффекту (катион *bmim*).

[1] Ionic Liquid Devices. *Smart Materials Ser.* Ed. by A. Eftekhari, RSC Publishing. 455 p.

[2] Zakharov M.A., Fetisov G.V., Veligzhanin A.A., et al. *Dalton Trans.*, **2015**, 44, 18576-18584.

[3] Захаров М.А., Филатова Ю.В., Быков М.А. и др. *Коорд. химия*, **2020**, 46, 249-256.

Благодарности – работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ №19-08-00672

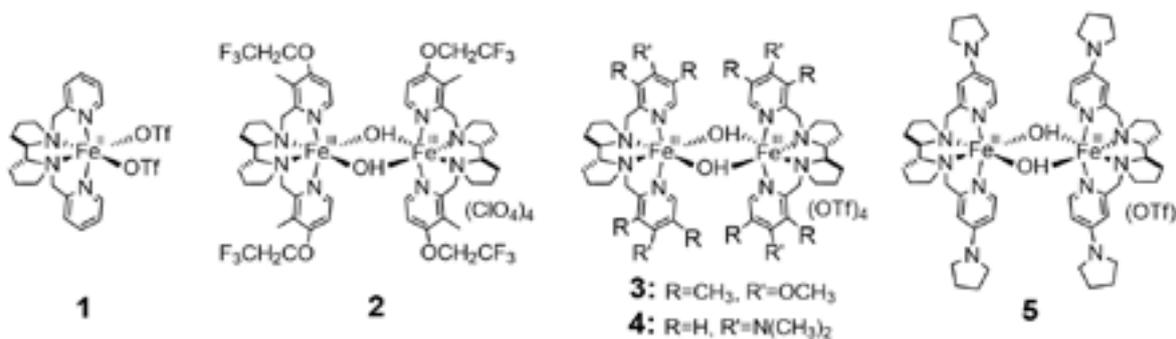
e-mail: max@struct.chem.msu.ru

НЕГЕМОВЫЕ ОКСОКОМПЛЕКСЫ ЖЕЛЕЗА(V) В СЕЛЕКТИВНОМ КАТАЛИТИЧЕСКОМ С–Н ГИДРОКСИЛИРОВАНИИ СЛОЖНЫХ МОЛЕКУЛ

А.М. Зима, Д. Бабушкин, О. Лякин, К. Брыляков, Е. Талзи

«Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН, Новосибирск, РФ»

Открытие негемового комплекса железа(II) с хиральным лигандом PDP [Fe(PDP)(OTf)₂] **1**, способного катализировать селективное С–Н гидроксилирование, существенно расширило возможности препаративной функционализации сложных органических молекул на поздних стадиях синтеза. Принято считать, что активные частицы этих превращений представляют собой оксокомплексы железа(V), которые образуются при взаимодействии окислителя с катализатором. На сегодняшний день известно, что каталитические системы Fe(PDP')/H₂O₂/CH₃COOH, где Fe(PDP') - комплекс железа, родственный **1** и содержащий электронодонорные заместители в пиридиновых кольцах PDP-лиганда, генерируют при низкой температуре оксокомплексы железа(V) двух типов: низкоспиновые ($S = 1/2$) с параметрами ЭПР $g_1 = 2,07$, $g_2 = 2,01$, $g_3 = 1,96$ (характерны для комплексов **2** и **3**) и высокоспиновые ($S = 3/2$) с параметрами ЭПР $g_1 = 4,30$, $g_2 = 3,69$, $g_3 = 1,96$ (характерны для комплексов **4** и **5**). В отсутствие субстратов высокоспиновые интермедиаты демонстрируют большую стабильность, чем их низкоспиновые аналоги.



Систематическое исследование селективности негемовых каталитических систем **2–5**/H₂O₂/CH₃COOH в алифатическом С–Н-окислении ряда сравнительно простых субстратов (циклогексан, адамантан, ацетат дигидроцитронеллола, (1R)-(-)-ментил ацетат) не выявило взаимосвязи между спиновым состоянием оксокомплексов железа(V) и их реакционной способностью по отношению к циклогексану с одной стороны, и хемо-, регио- и стереоселективностью соответствующих каталитических систем в алифатическом окислении рассматриваемых тестовых субстратов с другой стороны. В противоположность этому, при использовании в качестве окисляемого субстрата объемного стероидного субстрата (3aR)-(+)-склареолида установлено, что хемо- и региоселективность окисления по метиленовому центру С2 увеличивается при переходе от каталитических систем, в которых окисление ведут более реакционноспособные, низкоспиновые оксокомплексы железа(V), к системам, в которых активными частицами являются менее реакционноспособные высокоспиновые оксокомплексы железа(V). Предложена кинетическая модель для объяснения наблюдаемого эффекта.

Благодарности – рстипендии Президента Российской Федерации для молодых ученых и аспирантов, осуществляющих перспективные научные исследования и разработки по приоритетным направлениям модернизации российской экономики (СП-1343.2021.1).

e-mail: zima@catalysis.ru



КОМПЛЕКСЫ ТЕРБИЯ(III) С ВЫСОКОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЕЙ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

А. Зиятдинова^a, Л. Амирова^b, Ю. Журавлева^a, Р. Заиров^a, Р. Амиров^a

^a*Химический институт, Казанский федеральный университет, Казань, РФ*

^b*University of Applied Sciences and Arts Northwestern Switzerland, Windisch, Switzerland*

Создание люминесцентных материалов является актуальной практически важной задачей не только для создания светодиодов (OLED), но и в биохимическом анализе и медицине (фотодинамическая терапия). Среди люминофоров особое место занимают люминесцирующие координационные соединения (КС) редкоземельных элементов (РЗЭ). Особенно высоких значений люминесценции удастся достигнуть в комплексах РЗЭ с ароматическими лигандами, выступающими в качестве «антенн».

В работе представлены данные исследования люминесцентных свойств водных растворов комплексов тербия(III) с некоторыми ароматическими лигандами (салициловой, сульфосалициловой кислотами, тироном) в присутствии ряда ПАВ, водорастворимых полимеров и полиэлектролитов. Добавление некоторых катионных полимеров и ПАВ к водным растворам комплексов тербия(III) с выбранными ароматическими лигандами в области нейтральных pH приводит к резкому увеличению интенсивности люминесценции, которая наблюдается при рабочей концентрации 10^{-5} М и низком усилении сигнала. При этом в данном диапазоне концентраций тербия, лиганда и кислотности среды, но в отсутствие катионных добавок подобная интенсивность люминесценции наблюдается только в сильнощелочной среде.

Исследована зависимость интенсивности люминесценции в зависимости от концентрации лиганда, кислотности среды, природы и содержания полимера и ПАВ, представлены условия достижения максимальной люминесценции комплексов тербия в водных растворах. Установлено, что причиной наблюдаемых эффектов является полное замещение молекул воды в ближайшем окружении тербия вследствие образования его высших анионных комплексов, стимулированное наличием полимеров и ПАВ в растворе. Полученные данные могут быть использованы для развития новых подходов к получению функциональных люминесцентных материалов.

Благодарности – работа выполнена за счет средств субсидии, выделенной Казанскому федеральному университету для выполнения государственного задания в сфере научной деятельности (№ 075-00216-20-05 от 04.06.2020).

e-mail: annette_zb@mail.ru, ramirov@kpfu.ru

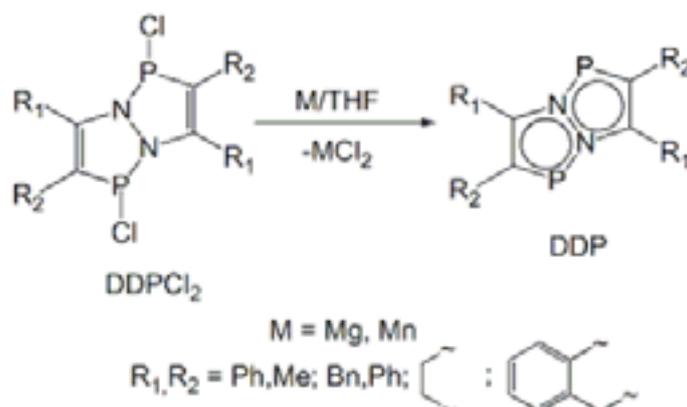


ОСОБЕННОСТИ ПОВЕДЕНИЯ В РАСТВОРАХ НОВЫХ ПРЕДСТАВИТЕЛЕЙ ДИХЛОРДИАЗАДИФОСФАПЕНТАЛЕНОВ. ВЛИЯНИЕ ДОНОРНЫХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

Н. Золотарева, Ю. Панова, В. Сушев, А. Христолюбова, А. Корнев

*Институт металлоорганической химии имени Г.А. Разуваева РАН,
Нижний Новгород, РФ*

3а,6а-Диаза-1,4-дифосфапенталены (DDP) – сравнительно новый класс фосфорорганических гетероциклов, координационная активность которых существенно выше, чем у родственных азафосфолов. Это обусловлено тем, что на образование координационной связи предоставляет электроны 10л-электронная система DDP, в то время как свободная электронная пара атома фосфора в этом не участвует. Уникальность свойств DDP как лиганда состоит в том, что он может проявлять свойства как мягкого, так и жесткого основания в зависимости от субстрата – координационного центра. В настоящей работе получены и охарактеризованы новые представители DDP и их дихлорпроизводные (DDPCl₂), демонстрирующие динамическое поведение в растворе. DDP чрезвычайно легко окисляются при контакте с воздухом, что подтверждается с помощью циклических вольтамперограмм, содержащих низкие значения пиковых потенциалов окисления (0.38 – 0.44 В vs Ag/AgCl). Все DDPCl₂ имеют схожий вид ЦВА кривых, на которых первая и вторая волны восстановления являются результатом последовательного восстановления двух связей P-Cl, а третья и последующие – процессам присоединения электронов к DDP-фрагменту. Примечательным является тот факт, что некоторые DDPCl₂ имеют аномально низкие значения потенциалов окисления, что связано с образованием свободного DDP под действием донорного растворителя. Этот факт подтвержден методами ЯМР ³¹P (177 м.д. DDP), УФ поглощения (438 нм DDP) и встречными синтетическими экспериментами. С помощью спектров ЯМР ³¹P{¹H} была обнаружена способность растворителя стабилизировать определенные изомерные формы DDPCl₂ (1,4-цис- и транс-изомеры, 1,1-изомер). Это связано с различной мобильностью атомов галогена в различных средах.



Благодарности – работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант № 19-13-00400).

e-mail: natkamel@yandex.ru

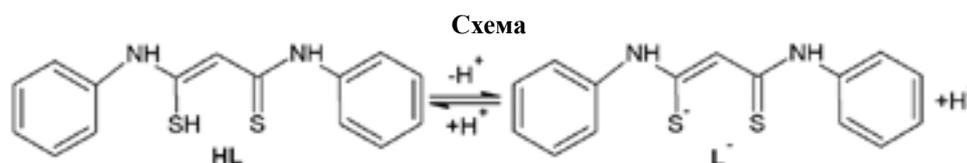


СИНТЕЗ И УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕДИ (II) С *N,N'*-ДИФЕНИЛДИТИОМАЛОНАМИДОМ В ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ СРЕДАХ

Л.И. Иващенко, Н. Пашевская, В. Доценко, Н. Буков

Кубанский государственный университет, Краснодар, РФ

Комплексные соединения производных дитиомалонамида (*DTMA*) являются фунгицидами, антикоррозионными, селективными гравиметрическими реагентами по отношению к катионам переходных металлов, а также выявлены в качестве промежуточных продуктов в темплатном синтезе. *N,N'*-Дифенилдитиомалонамид (*DPHDTM*) существующий в тион-тиольных таутомерных формах в полярных растворителях, может выступать в роли потенциального S, N-донорного хеланта. В работах научной группы Ortet O. [1] и Pellacani G. C. [2] были испытаны функциональные производные *DTMA*, в том числе и *DPHDTM*, в качестве селективных экстрагентов ионов Ag^+ , Pb^{2+} , Co^{2+} и Fe^{3+} из различных систем. В работе Михайлова О. В. [3] исследуется комплексообразование в водно-этанольной тройной системе CuCl_2 -*DTMA*-формальдегид, также в тонкослойных иммобилизованных желатином матричных имплантатах из $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ контактирующих с теми же органическими субстратами. Исходя из вышеуказанного данные объекты интересны как строительные блоки для образования супрамолекулярных металлокомплексов.



Протолитическое равновесие тиольной формы *N,N'*-дифенилдитиомалонамида

Настоящая работа направлена на изучение состава и структуры металлокомплексов меди (II) с *N,N'*-дифенилдитиомалонамидом, выделенных из водно-этанольной (ацетоновой) сред при различных значениях pH. Впервые была найдена по данным *pH*-потенциометрического титрования константа протонирования тиольной формы *DPHDTM* ($\text{pK}_a(\text{SH}) = 10.30 \pm 0.05$) и на основе этого рассчитана диаграмма распределения протолитических форм в зависимости от pH. По данным количественного физико-химического анализа установлено, что в кислой среде образуется комплексное соединение состава $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{DPHDTM})_2\text{Cl}_2]$ (I), а в щелочной среде соединение состава $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{DPHDTM})_2]$ (II). Содержание металла в комплексах определяли трилонометрически и спектрофотометрически, серы – гравиметрически, хлора в соединении (II) – методом Мора. Методом ИК-спектроскопии установлена S,S-координация *DPHDTM* с катионами Cu^{2+} .

- [1] O. Ortet, A. P. Paiva, *Separation Science and Technology*, **2010**, 45(8), 1130–1138. [2] G. C. Pellacani, G. Peyronel, T. Feltri, L. Menabue, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*, **1976**, 32(2), 285–289.
 [3] O. V. Mikhailov, M. A. Kazymova, T. A. Shumilova, *Russian Journal of General Chemistry*, **2008**, 78(2), 258–263.

Благодарности – авторы выражают глубокую благодарность за синтез и исследование лиганда кафедре органической химии и технологий Кубанского государственного университета в лице доктора химических наук, профессора В.В. Доценко и А.Э. Синоцко

e-mail: chemical000brains@gmail.com, phv2@yandex.ru



DESIGN OF COCKTAIL-TYPE HETEROGENEOUS Pd CATALYST

V.V. Ilyushenkova, J. Burykina, A. Galushko, R. Shaydullin, V. Ananikov

N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

Transition-metal complex catalysis plays an important role in organic synthesis, polymer science, biologically active substrates and in industrial field. [1] Surface-supported palladium is one of the most common heterogeneous catalysts. Carbon materials are very cheap, easy to manufacture, have a large specific surface area, and provide good carriers for metal particles. The washing out of metal from the surface of a support under the action of a reaction mixture is well known leaching phenomenon. The new stage of M/C catalysts was launched by rethinking the role of leaching in Pd-catalyzed cross-coupling, Heck reaction, CH-activation, etc. Recent studies on this process have demonstrated the complexity and variety of active catalytic sites that are simultaneously formed in solution during the course of the reaction.

Leaching usually considers a phenomenon that violates catalyst damage. However, our catalyst shows that leaching is essential. We believe that controlled leaching can be useful for the design of catalytic systems. The very fact of leaching is not necessarily associated with large metal losses. It is known that at the end of the catalytic reaction, redeposition takes place and the metal from the solution is again sorbed onto the support. [2]

In general, leaching turns out to be unavoidable and very difficult to deal with. In this case, useful factors of this phenomenon take place, since the catalytic activity of the washed metal particles can be even higher than on the surface. In this study, we report a special approach to the readily washable Pd/C catalyst.

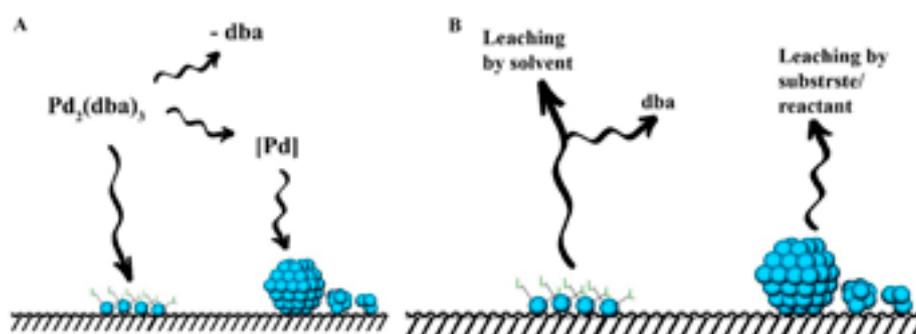


Figure 1. Simultaneous decomposition of the palladium complex and its sorption on the carbon surface lead to the formation of a mixture of metal particles stabilized on the carbon material. These particles can be washed out with a solvent resulting in mild leaching.

[1] I. Beletskaya, V. Ananikov, *Chem. Rev.*, **2011**, *111*, 1596-1636.

[2] D. Eremin, V. Ananikov, *Coord. Chem. Rev.*, **2017**, *346*, 2-19.

Acknowledgments – grant RSF № 21-13-00193

e-mail: v.ilyushenkova@gmail.com



СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ БИНАРНОГО КОМПЛЕКСА МЕДИ И ЦИНКА С САЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ

Э.Л. Исаева, Э.Р. Асламбекова

Чеченский государственный университет, Медицинский институт, Грозный, РФ

Создание комплексов Cu(II) и Zn(II) с биомолекулами или органическими лигандами представляют собой значительный интерес в медицинской неорганической химии поскольку препараты, созданные на основе этих металлов и салициловой кислоты, характеризуются уникальной циклической структурой и биологической активностью широкого спектра действий.

Комплексы металлов с органическими лигандами являются более эффективными биологически активными препаратами, чем неорганические соли металлов меди(II) и цинка(II) или органические вещества в свободном состоянии. В связи с этим нами был проведен процесс комплексобразования органических кислот с ионами вышеназванных переходных металлов [1].

Данная работа направлена на рассмотрение особенностей образования двух комплексов в системе салициловая кислота и медь, салициловая кислота и цинк. Для этого комплексы были охарактеризованы различными методами: элементного анализа (энерго-дисперсионный рентгенофлуоресцентный) на приборе Shimadzu 8000 и ИК-спектроскопии. В результате элементного анализа содержание меди (%): составила- 43,983%, а цинка (%): составило – 27,068 %. Исследование комплексов на приборе Perkin Elmer FT-IR Spectrometer Frontier (рисунок №1, №2, №3) дало следующий результат:

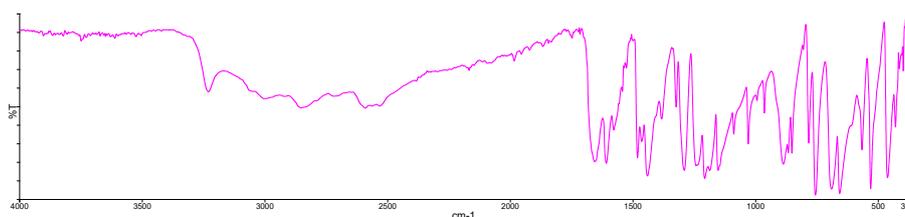


Рис. № 1. ИК-спектр салициловой кислоты

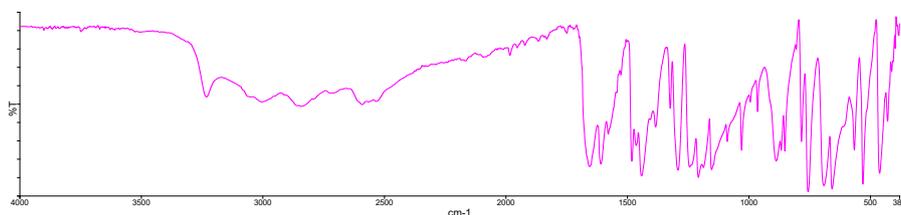


Рис. № 2. ИК-спектр бинарного комплекса меди с салициловой кислотой.

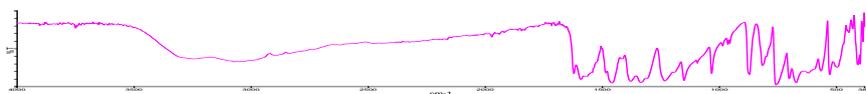


Рис. № 3. ИК-спектр бинарного комплекса цинка с салициловой кислотой.

Исходя из проведенных физико-химических методов анализа, можно сделать вывод: что при введении ионов Cu(II) и Zn(II) происходит смещение полос в области карбоксильной группы, т. е. происходит замена атома водорода в карбоксильной группе на металл. В случае с медью изменения в спектре более ярко выражены, чем с цинком, в результате чего сделано предположение, что медь более прочно вступает в связь с салициловой кислотой.

[1] Пахненко (Дурынина) Е.П., Биологическая роль микроэлементов и их применение в сельском хозяйстве и медицине / Тез. докл. 11 Всесоюзной конф. – Самарканд, 1990. – Т. 2. - С. 210 – 211.

ДИЗАЙН, СИНТЕЗ И ПРИМЕНЕНИЕ ВНУТРИКЛЕТОЧНОГО pH-СЕНСОРА НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСА ИРИДИЯ(III)

А. Коблова, Ю. Шакирова

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, РФ

Значение водородного показателя – один из ключевых параметров, характеризующих биологические системы: протоны играют роль в передаче нервных импульсов, ионном транспорте и метаболизме белков. По аномалиям в кислотности биологических сред можно диагностировать рак и болезнь Альцгеймера среди множества других патологических процессов. Необходимость мониторинга уровня pH в биологических системах обуславливает высокую востребованность в чувствительных *in vivo* pH сенсорах на сегодняшний день.[1,2]

В данном исследовании был выполнен дизайн, синтез и исследование фотофизических свойств фосфоресцентных комплексов Ir(III) (Схема 1), демонстрирующих линейную pH- зависимость аналитического сигнала. Для создания внутриклеточного pH-сенсора был использован механизм Фёрстеровского резонансного переноса энергии (FRET), а измерения проводились путем визуализации времени жизни фосфоресценции (PLIM). Кроме того, в структуру сенсора были внедрены гидрофильные олигоэтиленгликолевые фрагменты для придания комплексу водорастворимости и биосовместимости, а также pH-чувствительный NN-лиганд, полоса поглощения которого смещается при изменении кислотности среды, что, в свою очередь, меняет величину спектрального перекрытия FRET-пары и формирует аналитический сигнал.

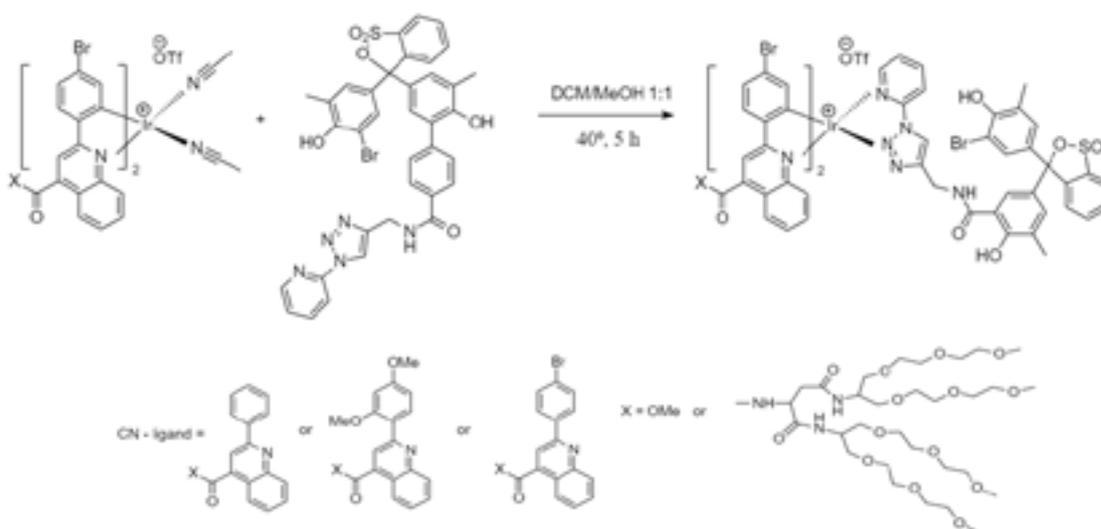


Схема 1. Структура фосфоресцентного pH-сенсора на основе комплекса Ir(III)

[1] Hou, J.-T., Ren, W. X., Li, K., Seo, J., Sharma, A., Yu, X.-Q., & Kim, J. *Chemical Society Reviews* **2017**, 46, 2076–2090

[2] Draxler, S., & Lippitsch, M. E. *Sensors and Actuators B: Chemical* **1995**, 29, 199–203

Благодарности – работа поддержана грантом Российского Научного Фонда (проект № 21-13-00020). Физико-химические исследования проведены в Ресурсном Центре СПбГУ.

e-mail: st055890@student.spbu.ru, y.r.shakirova@spbu.ru

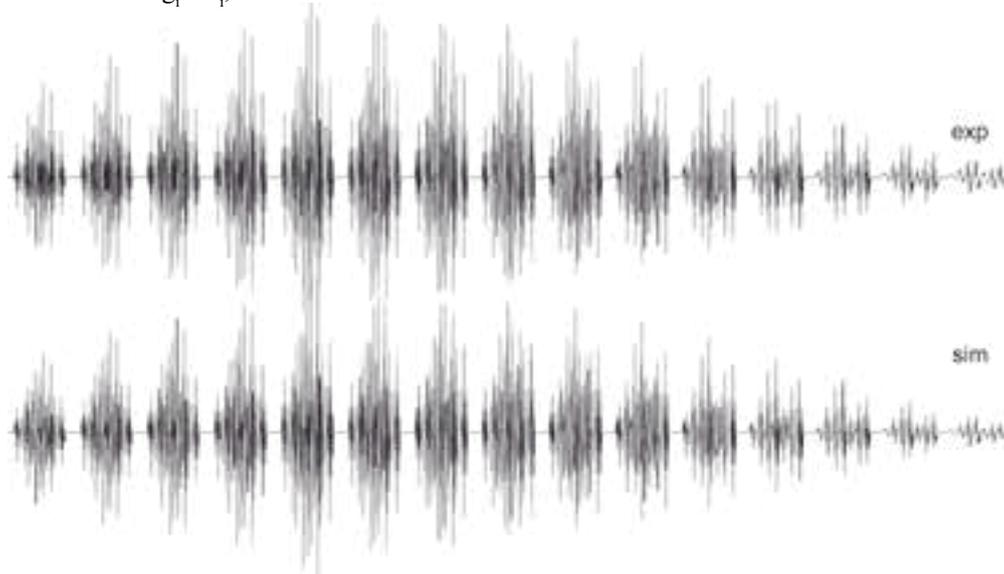


КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ДИНАМИЧЕСКИХ ЭФФЕКТОВ КАК ПОДХОД К ПОНИМАНИЮ МЕХАНИЗМОВ ТРАНСФОРМАЦИИ КООРДИНАЦИОННОЙ СФЕРЫ РАДИКАЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

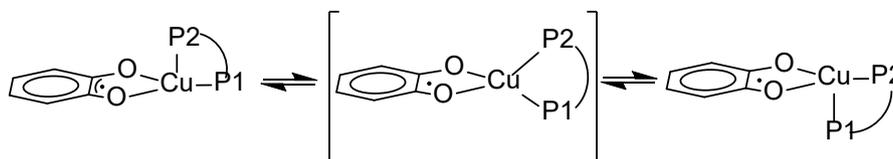
К.А. Кожанов

Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Н.Новгород, РФ

Традиционный подход к компьютерному моделированию динамических эффектов в спектрах ЭПР предполагает оптимизацию спектральных параметров (g -фактор g_i и константы СТВ a_i) для различных состояний (сайтов) и констант скоростей (k) для отдельных спектров при различных температурах. Из температурной зависимости $k(T)$ могут быть рассчитаны энтальпии и энтропии активации DN^\ddagger и DS^\ddagger . Разработан новый подход к моделированию динамических эффектов в спектрах ЭПР, включающий в себя одновременное моделирование полной температурной зависимости, при этом оптимизируемыми параметрами являются g_i и a_i , а также DN^\ddagger и DS^\ddagger вместо k .



Для апробации данного подхода были выбраны семихиноновые комплексы меди вида $(R_3P)_2Cu(SQ)$. Было установлено, что динамика координационной сферы в данных соединениях заключается в обмене апикального и экваториального атомов фосфора в апикальном и базальном положении через малостабильный интермедиат, имеющий структуру искаженного тетраэдра.



При этом энергетика перехода и структура тетраэдрического интермедиата находятся в сильной зависимости от природы фосфиновых лигандов.

Благодарности – работа выполнена в рамках госзадания с использованием научного оборудования Центра коллективного пользования «Аналитический центр ИМХ РАН».

e-mail: kostik@iomc.ras.ru



ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА БЛОЧНОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ 2,2-ДИФТОРО-4-(П-ДИМЕТИЛАМИНОСТИРИЛ)-6-ФЕНИЛ-1,3,2-ДИОКСАБОРИНА С МЕТИЛМЕТАКРИЛАТОМ

Е.К. Кожемякина^a, И.В. Свистунова^a, Е.В. Федоренко^b

^aДальневосточный федеральный университет, Владивосток, РФ

^b Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, Владивосток, РФ

Полиметиновые красители на основе β-дикетонатов дифторида бора используются в качестве легирующих добавок к полимерным композитам [1], находящим применение в производстве смарт-материалов.

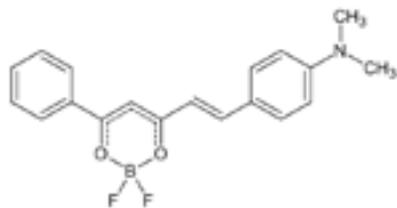


Рисунок 1

В ходе работы было установлено, что комплекс 2,2-дифторо-4-(п-диметиламино-стирил)- 6-фенил-1,3,2-диоксаборина (рис.1) обладает каталитическими свойствами при полимеризации метилметакрилата. Время полимеризации метилметакрилата с 7 мг бензоилпероксида при 85 ° уменьшается в 1,5 раза при добавлении в систему 1 мг красителя по сравнению с полимеризацией в его отсутствие. Достоинство данного катализатора – это возможность катализа в отсутствие посторонних веществ, например, бензоилпероксида, мешающих получению оптических материалов. Катализатор одновременно является допантом в полимерной композиции.

Методом люминесцентной спектроскопии выявлено присутствие в полимерах фрагментов бензоилацетоната дифторида бора ($\text{B}(\text{AcBF}_2)_2$), что свидетельствует о встраивании красителя в полимерную цепь. Процесс проходит через триплетное состояние, в котором π-электроны двойной связи не спарены. Это приводит к образованию бирадикала, находящегося в среде метилметакрилата. Данные радикалы инициируют процесс полимеризации.

Во время разрешенных спектров люминесценции регистрируется мономерная, эксимерная и эксиплексная люминесценция. При более низких концентрациях красителя (0.14 и 0.28%) и температурах (85 °) преобладает мономерная и эксимерная люминесценция, а при температуре 90 °С или увеличении концентрации до 0.98% появляется свечение эксиплексов.

Таким образом, 2,2-дифторо-4-(п-диметиламиностирил)-6-фенил-1,3,2-диоксаборин вступает в реакцию радикальной полимеризации и проявляет каталитические свойства.

[1] E. V. Fedorenko, A. G. Mirochnik, A. Yu. Beloliptsev and V. V. Isakov, ($S_2 \rightarrow S_0$) and ($S_1 \rightarrow S_0$) Luminescence of Dimethylaminostyryl-β-diketonates of Boron Difluoride, *Dyes and Pigments*, **2014**, *109*, 181-188

Благодарности – работа выполнена при поддержке Российского Фонда Фундаментальных исследований, проект № 19-03-00409

e-mail: katerinachemistry1999@gmail.com



SYNTHESIS AND STRUCTURAL STUDY OF NEW MOLYBDENUM(VI) COORDINATION COMPOUNDS BASED ON 2,6-DIFORMYL-4-METHYLPHENOL AND ISONICOTINIC HYDRAZIDE

M.A. Cocu¹, L. Cuba¹, P. Bourosh², O. Danilescu¹, V. Kravtsov², I. Bulhac¹

¹ Institute of Chemistry, 3, Academiei str., MD-2028 Chisinau, Republic of Moldova,

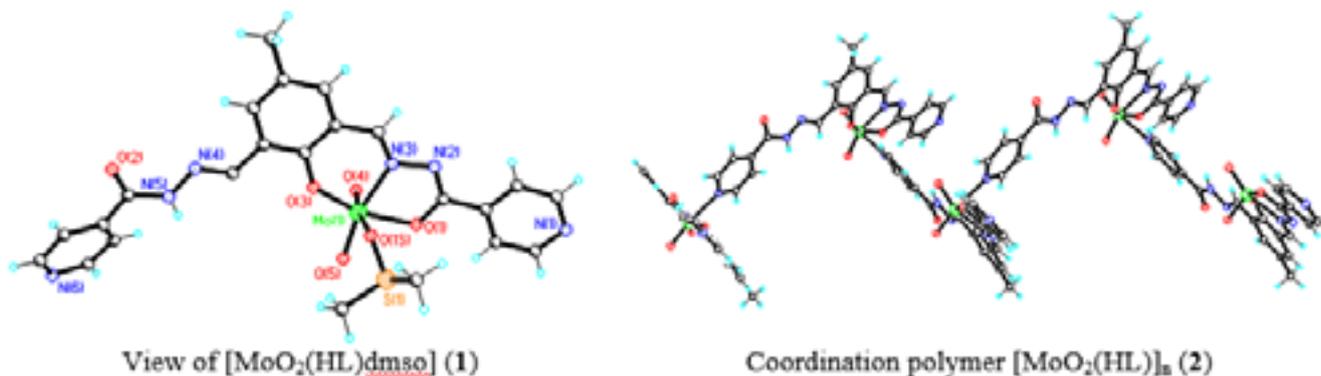
² Institute of Applied Physics, 5, Academiei str., MD-2028 Chisinau, Republic of Moldova

The coordination complexes of molybdenum(VI) have attracted considerable interest as the significant enzymatic role of molybdenum in biochemical reactions.

New coordination compounds of dioxidomolybdenum(VI) with formula $[\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_2\text{HL}(\text{dmsO})]\cdot\text{dmsO}$ (**1**) and $\{[\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_2\text{HL}]\cdot 1.75\text{MeOH}\}_n$ (**2**) were obtained by interaction of $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$, 2,6-diformyl-4-methylphenol (*dfmp*) and isonicotinoylhydrazide (*inh*) in methanol/dimethylsulfoxide (*dmsO*) solution ($\text{H}_3\text{L} - \text{N},\text{N}'$ -diisonicotinoyl-2-hydroxy-5-methylisophthalaldehyde hydrazone). These compounds are characterized by elemental analyses, IR spectroscopy and X-ray diffraction methods.

The IR spectra of complexes **1** and **2** exhibit $\nu(\text{NH})$ at 3188 and 3215 cm^{-1} respectively. The IR spectra of both complexes exhibit $\nu(\text{C}=\text{O})$ at 1660 and 1247 cm^{-1} due to the $\nu(\text{C}-\text{O})$ stretch and two azomethine stretches $\nu(\text{C}=\text{N})$ at 1559 and 1615 cm^{-1} , which shows the coordination of only one of the azomethine nitrogen to the metal ion. In addition, the complexes displays two sharp bands at 942 and 920 cm^{-1} due to the $\nu_{\text{asym}}(\text{O}=\text{Mo}=\text{O})$ and $\nu_{\text{sym}}(\text{O}=\text{Mo}=\text{O})$ stretching modes respectively.

Single crystal X-ray analysis of these compounds proved the condensation of *dfmp* and *inh* resulted in ligand H_3L and their coordination to $[\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_2]^{2+}$ in the dianionic ketone-enolate-tautomeric form. Compound **1** is a monomer while **2** represent 1D zigzag-like coordination polymer $[\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_2(\text{HL})]_n$ (Fig.). The Mo(VI) cations adopt tetragonal bipyramidal geometry with NO_5 donor atoms in **1** provided by ONO tridentate ligand HL^{2-} , two oxo-O atoms and one oxygen of *dmsO*, in **2** similar coordination polyhedron is formed by N_2O_4 donor atoms from one tridentate ligand HL^{2-} and one oxo-O atom in the equatorial plane, while the axial positions are occupied by another oxo-O atom and N atom of terminal pyridinic fragment of another organic ligand. In both compounds the HL^{2-} coordinates in tridentate ONO mode by enolate branch, while ketone branch remains non-coordinated in **1** but in **2** this branch serve as a bridge due to coordination to neighbouring Mo by the terminal nitrogen atoms of pyridine fragment.



Acknowledgements – the authors are grateful to projects of the Institute of Chemistry – 20.80009.5007.28 and of the Institute of Applied Physics – 20.80009.5007.15 financed by National Agency for Research and Development (ANCD).

e-mail: mariacocu@gmail.com; bourosh.xray@gmail.com

КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ЗОЛОТА(III) ИЗ НАСЛ-РАСТВОРОВ ДИТИОКАРБАМАТАМИ СЕРЕБРА: ДВОЙНЫЕ Au(III)–Ag(I) КОМПЛЕКСЫ, СУПРАМОЛЕКУЛЯРНАЯ САМООРГАНИЗАЦИЯ И РОЛЬ ВТОРИЧНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ (Au---S, Ag---S, Au---Cl, S---Cl)

Е.В. Корнеева, А.В. Иванов

Институт геологии и природопользования ДВО РАН г. Благовещенск, Россия

В настоящей работе показано, что дитиокарбаматы серебра(I) позволяют эффективно связывать золото(III) из растворов, характеризующихся высоким уровнем солености. Гетерогенные реакции взаимодействия *цикло*-пентаметилена-, *цикло*-гексаметилен- и *ди-изо*-бутилдитиокарбаматов серебра(I) с раствором [AuCl₄]⁻/5.15M NaCl приводят к формированию твердых фаз двойных Au(III)–Ag(I) комплексов, при кристаллизации которых из растворов препаративно выделены [Au{S₂CN(CH₂)₅}₂]₂[Ag₂Cl₄]·CH₂Cl₂ (I), [Au{S₂CN(CH₂)₆}₂]₂[AgCl₂]Cl·2CHCl₃ (II) и [Au{S₂CN(*iso*-C₄H₉)₂}₂]₂[AgCl₂] (III). Состав ионных структурных единиц в I–III указывает, что фиксация золота из раствора ведет к полному перераспределению Cl⁻ и Dtc лигандов между сферами Au(III) и Ag(I).

По данным РСА полученные соединения характеризуется сложными 1D, 2D и 3D супрамолекулярными структурами (рис. 1), в самоорганизации и общей стабилизации которых определяющую роль играют вторичные взаимодействия: Ag⁺×××S (I–III), Au⁺×××S (III), Au⁺×××Cl (II) и S⁻×××Cl (I, III), а также водородные связи C–H×××Cl (I–III) и анагостатические взаимодействия C–H×××Ag (III).

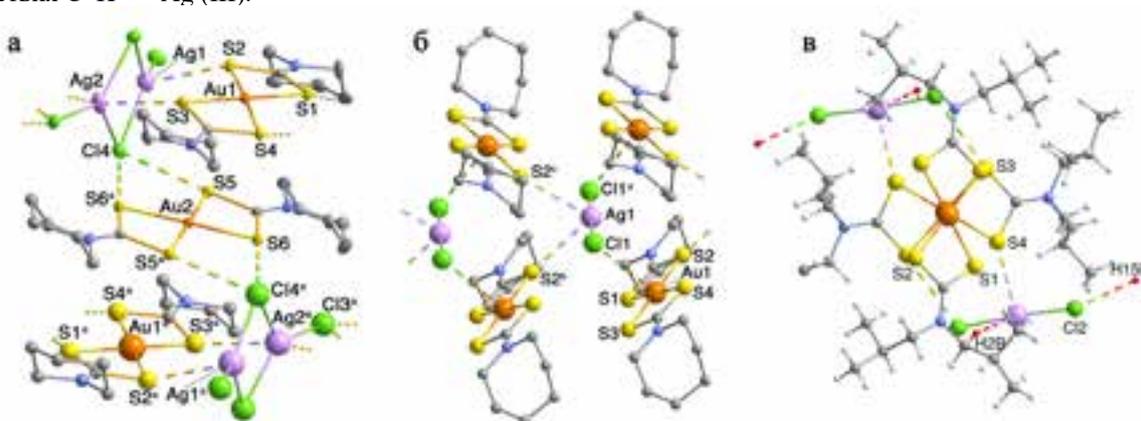


Рис. 1. Фрагменты супрамолекулярных структур соединений I (а), II (б) и III (в).

В комплексе I чередование катионных и анионных структурных единиц формирует псевдополимерные цепи, которые далее объединяются в супрамолекулярный слой (рис. 1а). Супрамолекулярная структура II включает две противоположно заряженные псевдополимерные подсистемы: катион-анионную (рис. 1б) и анион-молекулярную ([Cl₃–H×××Cl×××H–CCl₃]⁻), в которой триады сольватированных хлорид-ионов объединяются парными вторичными взаимодействиями Cl⁻×××Cl [1]. В структуре III (рис. 1в) изомерные катионы Au(III) ‘А’ и ‘В’ за счет вторичных связей Au⁺×××S и при участии анионов [AgCl₂]⁻ (Ag⁺×××S, Cl⁻×××S) формируют псевдополимерные цепи (×××‘А’×××‘В’×××)_n [2].

[1] Е.В. Корнеева, Е.В. Новикова, А.В. Иванов и др., *Коорд. химия*, **2021**, 46 (в печати).

[2] E.V. Korneeva, A.I. Smolentsev, O.N. Antzutkin, A.V. Ivanov, *Inorg. Chim Acta*, **2021** 120383 (in press).

e-mail: evgkorneeva@rambler.ru, alexander.v.ivanov@chemist.com



TWO NOVEL SERIES OF 3D-3D'-4F-COMPLEXES ON A BASIS OF ORGANOMETALLIC LIGANDS

P.S. Koroteev, N.N. Efimov, A.B. Ilyukhin, Zh.V. Dobrokhotova

*N.S. Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of Russian Academy of Sciences,
119991, Leninsky prosp., 31, Moscow, Russia, pskoroteev@list.ru*

Heterometallic complexes containing organometallic ligands are still poorly studied. In recent years we have obtained and studied several series of 3d-4f-bimetallic complexes containing cymantrene [1] ($\text{CymH} = (\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_3$) or ferrocene [1, 2] ($\text{FcH} = (\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}$) and benchrotrene [3] ($(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Cr}(\text{CO})_3$) fragments.

Using FcCO_2H and triethanolamine (H_3tea), we obtained several new isostructural trimetallic complexes $[\text{Ln}_2\text{Cr}_2(\text{OH})_2(\text{FcCO}_2)_4(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{tea})_2] \cdot \text{Solv}$ ($\text{Ln} = \text{Tb}$ (1), Dy (2), Ho (3), Er (4), and Y (5); *Solv* are the lattice solvent molecules) having defect-dicubane structure of the metal core (Fig. 1, left); for Tb, an isomeric complex 1a, in which Tb^{3+} is chelated by triethanolamine as a tetradentate ligand, was also isolated. For Dy, a similar Mn-Fe-Dy complex $[\text{Dy}_2\text{Fe}_2(\text{OH})_2(\text{CymCO}_2)_4(\text{NO}_3)_2(\text{Htea})_2] \cdot \text{Solv}$ (6) was obtained. DC magnetic studies revealed ferromagnetic interactions in the metal cores of 2 and 3 at $T \approx 18$ K, and in 5 below 20 K. Complexes 1, 2, 3, 4, and 6 display the properties of single-molecule magnets (SMMs) with magnetization reversal barriers $\Delta_{\text{eff}}/k_{\text{B}}$ of 54, 75, 47, 14 and 20 K, respectively. Thermolysis of 1-5 under air affords mixtures of $\text{Cr}_{0.75}\text{Fe}_{1.25}\text{O}_3$ and $\text{LnFe}_{0.25}\text{Cr}_{0.75}\text{O}_3$ phases.

Using CymCO_2H and $\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2)_2$ ligand (DppfO_2), a series of new heteroleptic mononuclear 3d-3d'-4f-complexes $[\text{Ln}(\text{CymCO}_2)_2(\text{DppfO}_2)_2]\text{NO}_3 \cdot \text{Solv}$ ($\text{Ln} = \text{Tb}$ (7), Dy (8), Ho (9), and Er (10)) was obtained. Both kinds of organometallic ligands in the unique bulky cations $[\text{Ln}(\text{CymCO}_2)_2(\text{DppfO}_2)_2]^+$ are bidentate (Fig. 1, right). According to AC magnetic studies, complexes 9 and 10 are the SMMs with $\Delta_{\text{eff}}/k_{\text{B}}$ values of 3.8 and 10.1 K, respectively.

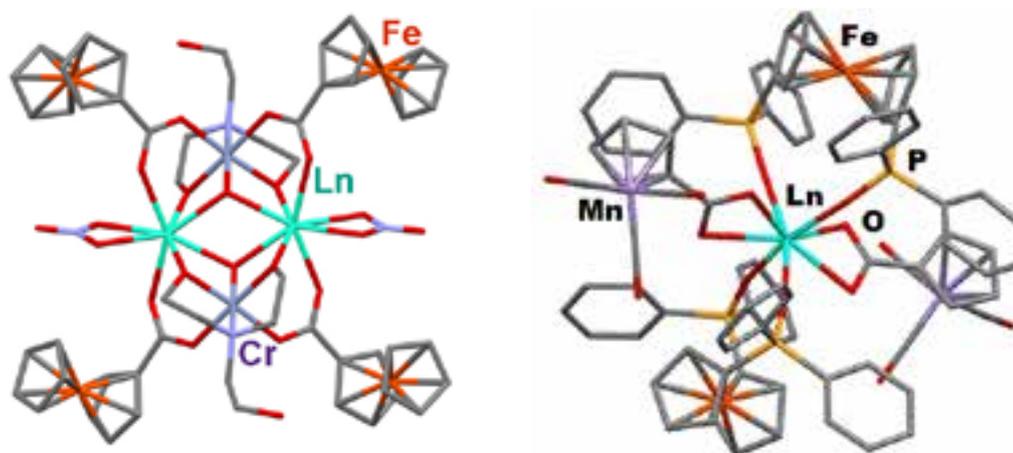


Fig. 1. Structures of complexes 1-5 (left) and of bulky cations in compounds 7-10 (right).

[1] P.S. Koroteev, Zh.V. Dobrokhotova, A.B. Ilyukhin et al., *Russ. J. Coord. Chem.*, **2016**, 42, 591-603.

[2] N.N. Efimov, P.S. Koroteev, A.V. Gavrikov, A.B. Ilyukhin et al., *Magnetochemistry*, **2016**, 2(4), 38.

[3] A.V. Gavrikov, P.S. Koroteev, N.N. Efimov, Zh.V. Dobrokhotova et al., *Dalton Trans.*, **2017**, 46, 3369-80.

Acknowledgements – this research was funded by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation, grant number 075-15-2020-779.

ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ И ФОТОЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ БИС-ХЕЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ Zn(II)

В.В. Короченцев, А.С. Чех, В.И. Вовна

Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, РФ

Экспериментальными (метод фотоэлектронной ультрафиолетовой (УФЭС) и рентгеноэлектронной (РФЭС) спектроскопии и теоретическими (DFT и OVGf) методами исследованы электронное строение бис- β -дикетонатов Zn(II) с различными заместителями в α -положении (S) и β -положении (CF_3 , C_6H_5 , $O(CH_3)_3$).

Замещение в комплексе $Zn(acac)_2$ одного атома O на S приводит к существенному изменению электронной структуры хелатных циклов, симметрия комплекса с D_{2d} снижается до симметрии до C_2 . Наблюдается преобладание порядка связи $P(ZnS)$ над $P(ZnO)$, для сопряженных связей $P(C_\gamma-C_{\beta 2}) > P(C_{\beta 1}-C_\gamma)$. В верхние заполненные МО π_3 , π_2 , n_1 и σ_{SO} имеют преобладающий вклад орбитали S3p, в n_+ - и π_1 - орбитали O2p.

Замещение группы CH_3 на CF_3 приводит к стабилизации МО, локализованных на хелатных циклах на 0.7–0.8 эВ, что обусловлено положительным молекулярным потенциалом CF_3 групп и поляризацией электронной плотности хелатных циклов.

Для точного отнесения полос фотоэлектронных спектров осуществлялось контрастирование УФЭ спектров (расчет второй производной). Так-же на энергетическую шкалу нанесены МО, энергии которых получены расчетными методами DFT (цветом показаны вклады орбиталей каждого атома в %) и OVGf.

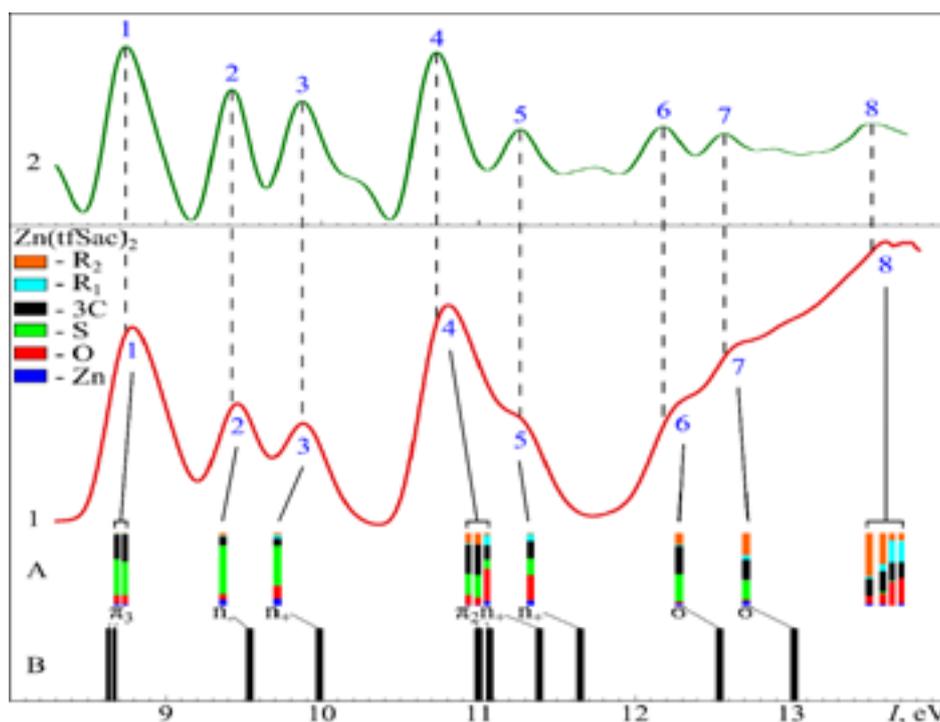


Рисунок. He(I) ФЭ спектр $Zn(tfSac)_2$ - 1), контрастированный -2). Энергии МО расчет методом DFT -A), методом OVGf - B).

[1] V.I. Vovna, A.S. Chekh, V.V. Korochentsev, Journal of Molecular Structure. **2021**, 1223, 128815

e-mail: korochentsev.vv@dvfu.ru, chekh.as@dvfu.ru, vovna.vi@dvfu.ru.



СИНТЕЗ С,N-ХЕЛАТНЫХ ДИАМИНОКАРБЕНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ ПАЛЛАДИЯ(II) И ИХ РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ В РЕАКЦИЯХ СУЗУКИ И СОНОГАШИРЫ

Д.В. Крутин, И. Симдянов, Д. Боярская, Т. Чулкова

*Институт химии Санкт-Петербургского государственного университета,
Санкт-Петербург, РФ*

С,N-Хелатные диаминокарбеновые комплексы палладия(II) являются эффективными катализаторами реакций кросс-сочетания [1, 2]. В отличие от комплексов палладия(II) с фосфиновыми лигандами, устойчивость диаминокарбеновых комплексов по отношению к кислороду и гидролизу позволяет проводить данные реакции в водной среде и без предварительной дегазации.

Нами была изучена реакция между 3,4-диарил-1*H*-пиррол-2,5-дииминами и бисизоцианидными комплексами палладия(II), которая протекает по двум различным путям (схема 1) в зависимости от объема заместителей в изоцианидных фрагментах. В обоих случаях только один координированный изоцианид подвергается нуклеофильной атаке, а непрореагировавший изоцианидный лиганд остается координированным к металлу (А) или уходит из внутренней координационной сферы комплекса (Б).

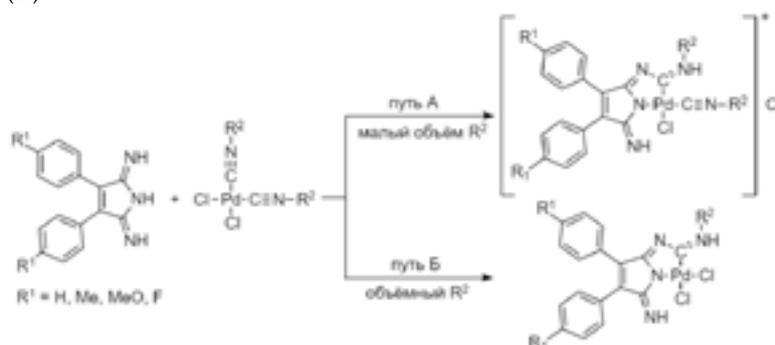


Схема 1. Два пути реакции между 3,4-диарил-1*H*-пиррол-2,5-дииминами и $\text{cis-}[\text{PdCl}_2(\text{CN-R}^2)_2]$

Каталитическая активность С,N-хелатных комплексов палладия(II) была изучена на двух модельных реакциях. В реакции Соногаширы между *n*-иоданизолом и фенилацетиленом наибольшую эффективность показали комплексы с изоцианидным лигандом во внутренней координационной сфере. Заместитель R¹ практически не влияет на каталитическую активность комплексов. В то время как в реакции Сузуки между *n*-броманизолом и фенилборной кислотой, комплексы, полученные по путям А и Б, показали примерно одинаковую каталитическую активность. В реакции Сузуки проявляется влияние заместителя R¹. Наибольший выход был получен при использовании комплексов с электронодонорными заместителями в арильных фрагментах пирролдиимина.

[1] E. Valishina, T. Buslaeva, K. Luzyanin, *Russ. Chem. Bull.*, **2013**, 62, 1361-1365.

[2] Д. Боярская, Т. Чулкова, *Журн. Орг. Химии*, **2020**, 56, 1731-1736.

Благодарности – физикохимические исследования были проведены в ресурсных центрах «Магнитно-резонансные методы исследования», «Методы анализа состава вещества» и «Рентгенодифракционные методы исследования» СПбГУ.

e-mail: st068562@student.spbu.ru

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ МОНО-S-ЗАМЕЩЕННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ СУЛЬФАНИЛ-КЛОЗО-ДЕКАБОРАТНОГО И СУЛЬФАНИЛ-КЛОЗО-ДОДЕКАБОРАТНОГО АНИОНОВ

**А.С. Кубасов^а, И.В. Новиков^б, П.С. Стародубец^с, Е.С. Турышев^а,
К.Ю. Жижин^а, Н.Т. Кузнецов^а**

^аИнститут общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова, Москва, РФ

^бМИРЭА – Российский технологический университет

(Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова), Москва, РФ

^сРоссийский химико-технологический институт им. Д. И. Менделеева, Москва, РФ

В данной работе мы расширили метод, предложенный Габелем для получения моно-и ди-S,S-замещенных производных сульфанил-клозо-додекаборатного аниона $[B_{12}H_{11}SH]^{2-}$, на производные клозо-декаборатного аниона. Метод основан на β -элиминировании пропонирильной группы сульфониевых производных $[B_nH_{n-1}S(R)CH_2CH_2CN]^-$ в присутствии оснований с образованием, соответствующих моно-S-замещенных производных и акрилонитрила. А также так же рассчитали функцию Фуку методом DFT для нуклеофильной атаки S-атома в анионах $[B_{10}H_9SH]^{2-}$, $[B_{12}H_{11}SH]^{2-}$ и их моно-S-замещенных производных используя подход Хиршфельда. В результате чего рассчитанное значение нуклеофильности в анионе $[B_{10}H_9SH]^{2-}$ оказалось в 5–10 раз ниже, чем в остальных соединениях, что полностью соответствует экспериментальным данным.

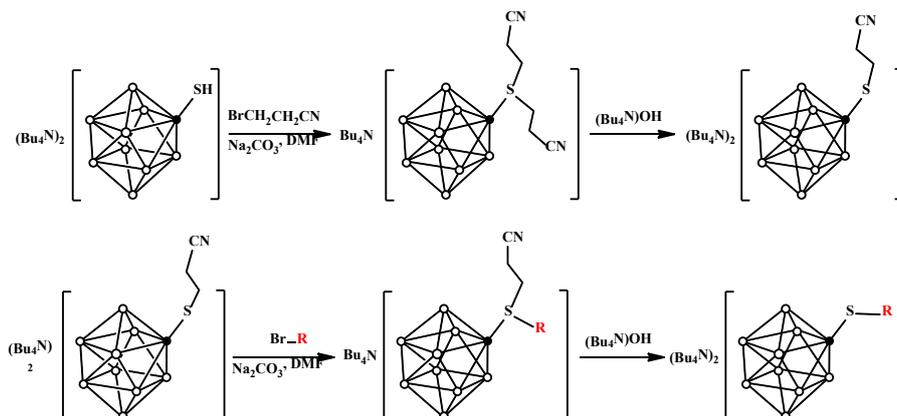


Рис 1. Схема синтеза несимметрично замещенных ди-S,S-производных клозо-декаборатного аниона

[1] A.S. Kubasov, E.S. Turyshev, I.V. Novikov, O.M. Gurova, P.A. Starodubets, A.V. Golubev, K.Yu. Zhizhin, N.T. Kuznetsov, *Polyhedron*, **2021**,

Благодарности – работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации. Соглашение №075-15-2020-792, уникальный идентификатор контракта RF----190220X0031.

e-mail: fobosax@mail.ru

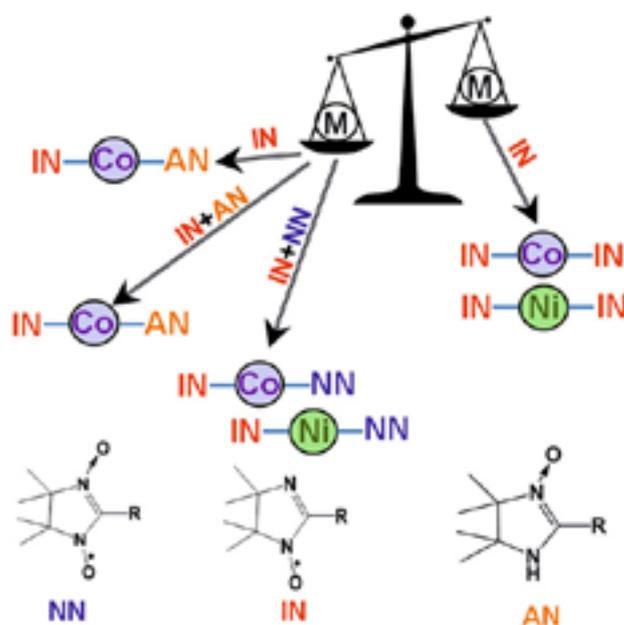


НОВЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА ГЕТЕРОСПИНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ

О. Кузнецова, В. Овчаренко

*Институт «Международный томографический центр» СО РАН, Новосибирск, РФ
 Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, РФ*

Разработан новый подход к получению комплексов переходных металлов с нитроксильными радикалами, суть которого состоит в одновременном введении в реакцию с металлом как нитронилнитроксильного (NN), так и иминонитроксильного радикалов (IN). Следует отметить, что образование разнорадикальных комплексов возможно и при реакции металла с NN в том случае, когда IN возникает в реакционной среде в результате redox-процесса. При взаимодействии металла с IN также возможно образование разнолигандных комплексов, содержащих одновременно исходный IN и продукт его восстановления - оксид амидина. Причем металл, вводимый в реакцию комплексообразования, должен быть способным менять степень окисления (Co, Mn, Fe). Для получения разнорадикальных комплексов с переходными металлами, не склонными изменять в обычных условиях степень окисления (Ni, Zn), в реакционную среду следует вводить заведомую смесь NN и IN. Важно отметить, что используемые для получения разнорадикальных комплексов NN и IN могут принадлежать к производным разных рядов, что существенно расширяет возможности предлагаемого подхода для получения гетероспиновых соединений.



[1] В. И. Овчаренко, О. В. Кузнецова, *Успехи химии*, 2020, 89, 1261-1273.

Благодарности – РФФ (проект № 18-13-00380), РФФИ (проект № 19-29-08005).

e-mail: olya@tomo.nsc.ru, Victor.Ovcharenko@tomo.nsc.ru



A STABLE AND COMMON BENZIMIDAZOLIUM PHOSPHORODITHIOATE COORDINATION IONIC PAIR

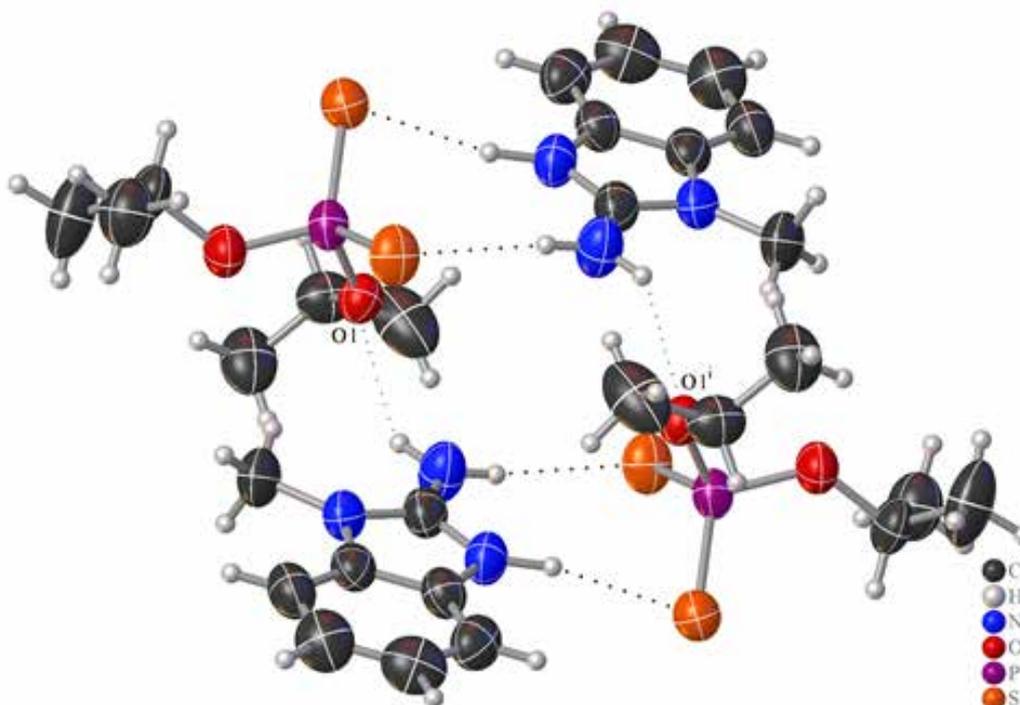
R. Kunafiev^{ab}, Z. Kadirova^a, Sh. Daminova^a

^a Uzbekistan-Japan Innovation Center of Youth, Tashkent, Uzbekistan

^b College of Chemistry and Chemical Engineering, Lanzhou University, Lanzhou, China

An ever-increasing interest in the chemistry of coordination and inclusion compounds continues to be supported by their extraordinary properties and potential biological activities.

A similar stimulating activity is exhibited by polysubstituted benzimidazole and diisopropyl phosphorodithioate derivatives, of which there are already about a thousand crystal structures [1]. Here, we report unexpectedly obtained a new stable aminobenzimidazole salt, $C_8H_{10}N_3^+C_6H_{14}O_2PS_2^-$ (1-methyl-2-aminobenzimidazol-3-ium = mabim⁺, O,O-diisopropyl phosphorodithioate = diph⁻), instead of the aimed synthesis of rare metal mixed ligand complex, though we already had a proven methodology. The characterization and structural elucidation of the formed salt confirmed the mild coordination of endocyclic nitrogen-hydrogen and exocyclic nitrogen-hydrogen as the favored coordination site to sulphur atoms. To our best structural knowledge on benzimidazolium phosphorodithioate derivatives, this complex is closely coordinated and comprises graph sets. The molecular structure of salt crystallizes with one ion pair connected via strong N-H...S hydrogen bonds in the asymmetric unit of the monoclinic unit cell. The cation molecule involved in dimeric interaction with another moiety of molecule. In the crystal structure, each anion's molecule is linked through intermolecular S(O)-H hydrogen bonds to two cation's atoms forming core of the two-bladed structure. In most cases such dimeric interaction constitutes the inner sphere of coordination polyhedron during the complexation. Detailed crystallographic data of titled compound can be traced back to the Cambridge Structural Database (1847610).



[1] L. Benhamou, E. Chardon, G. Lavigne, S. Bellemin-Laponnaz, V. Cesar, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 2705–2733.

e-mail: rishad2018@lzu.edu.cn, zuhra_kadirova@yahoo.com, daminova_sh@mail.ru



ПОЛИМЕР КОМПОЗИТНЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ КОБАЛЬТА С ФУНКЦИЕЙ ПОДАВЛЕНИЯ АКТИВНОСТИ ФЕРМЕНТАТИВНЫХ СИСТЕМ ПАТОГЕННЫХ КУЛЬТУР

М.П.Кутырева, А.А. Ханнанов, В.Г. Евтюгин, А.А. Россова, Н.А. Улахович

Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, РФ

Одним из факторов, определяющих патогенность наиболее распространенных и опасных грибковых культур, является активность их протеолитических ферментов. В развитии современных эффективных способов терапии явно обозначен значительный потенциал наночастиц металлов, устойчивость, морфология и физико-химические свойства которых в значительной степени определяется природой и характеристиками соединений-стабилизаторов.

Представлена методика синтеза и физико-химические характеристики трех новых образцов наночастиц кобальта **CoNPs**, стабилизированных гиперразветвленным полиэфирополиолом третьей *псевдо*-генерации (**ВН30**) при фиксированном мольном соотношении соль : полимер (32:1), различных значениях pH и варьировании температуры от 4 до 50°C. В качестве восстановителя соли-предшественника использовали NaBH_4 . По данным УФ-Вид спектроскопии предорганизация ионов Co(II) в полимерной матрице сопровождается формированием координационных узлов с октаэдрической тетрагонально искаженной геометрией, донорными атомами являются атомы кислорода карбонильных и гидроксильных групп полиэфирополиола. Формирование наночастиц происходит с сохранением природы центров стабилизации. Комплексный анализ положения полос плазмонного резонанса, полос ИК-Фурье спектров и данных РФА анализа показывает, что синтез **CoNPs** при $\text{pH}=6.5$ и $t=4^\circ\text{C}$ приводит к формированию наночастиц Co^0 в матрице **ВН30**. При повышении pH реакционной смеси до 12 дисперсия **CoNPs** характеризуется двумя максимумами ППП в области 273 нм и 431 нм, что указывает на наличие металла и оксидной фазы Co_3O_4 . Повышение температуры реакционной смеси до 50 °C

приводит к образованию **CoNPs** черного цвета с хорошим выходом и устойчивыми магнитными свойствами. Формирование наночастиц подтверждается наличием полос плазмонного резонанса при 249 нм и 405 нм, которые указывают на наличие Co^0 и оксидной фазы, также по данным ИК-спектроскопии данный образец содержит примесь наноразмерного бориды кобальта Co_2B . По данным NTA все наночастицы в растворе представлены основной фракцией 70 ± 5 нм. По данным СЭМ (рис.1) показано, что наночастицы обладают пористой аморфной структурой и находятся в матрице полимера, диаметр наночастиц 15 ± 5 нм. Сопоставительный анализ ферментативной активности протеиназы *Candida albicans* и гемолитической активности в присутствии компонентов системы CoCl_2 , **ВН30** и наночастиц кобальта **CoNPs** указывает на их ингибирующий эффект (89%) сопоставимый по величине с активностью ионов Co(II) при уменьшении способности

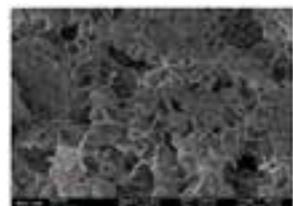


Рис. 1. СЭМ-изображение наночастиц **CoNPs**

наночастиц к гемолизу в 10 раз. Достигнутые результаты будут полезны для создания и модификации антимикотических препаратов на основе наночастиц биофильных металлов.

Благодарности – работа выполнена за счет средств субсидии, выделенной Казанскому федеральному университету для выполнения государственного задания в сфере научной деятельности

e-mail: mkutyreva@mail.ru



DIFFERENT TIN COMPLEXES OF SCHIFF BASES: VAPOR PRESSURE AND THERMODYNAMIC PARAMETERS OF SUBLIMATION

N.M. Lazarev, S.V. Baryshnikova, B.I. Petrov

*G. A. Razuvaev Institute of Organometallic Chemistry of Russian Academy of Sciences,
603950, Tropinina str, 49, Nizhny Novgorod, Russia*

A tin complex of Schiff bases are very promising and allow one to expect a high practical value. Such tin complexes (Schiff bases with different substitutes) are attractive for potential applications in the areas of catalysis, fabrication of materials for molecular magnets, nonlinear optical materials, and molecular electronics. From this point of view, one of the interesting areas of research of such complexes is their application as precursors for optoelectronics. The ability to evaporate without decomposition (volatility) and the pressure of saturated vapor are very important properties for practical importance.

In this work we have reported the results of investigation of thermochemical properties of the iminophenol complexes of tin with different substitutes. The thermal behavior of such complexes tin has been investigated by means differential scanning calorimetry (DSC). The composition of vapor phase was investigation by mass-spectrometry. The vapor pressure was studied with the Knudsen effusion method in different temperature ranges.

Recently we investigated such properties for tin complexes containing tridentate Schiff bases from substituted o-aminophenols and α -carbonyl-substituted pyridines [1].

Here we report about investigated of tin complexes based on ferrocenyl-containing o-iminophenols ligands type (Fc-CH=N-ArO)₂Sn (**1**) and (Fc-CH=N-Ar(Cl)O)₂Sn (**2**) [2]. The endothermic transitions were detected for all compounds using DSC, which were associated with melting. Due to the DSC data were chosen the vaporization temperature intervals (180-220 °C). Thermodynamics parameters of sublimation are calculated: for sample **1** $\Delta_{\text{sub}}H = 119.4$ kJ/mol, (183-199 °C), for sample **2** $\Delta_{\text{sub}}H = 131.3$ kJ/mol, (189-216 °C). According to mass-spectrum, the calculations of vapor pressure of **1-2** were performed for the process of sublimation to monomeric vapor.

It is interesting to compare vapor pressure data of **1** and **2** with the results obtained for their analogs from [1]. The tin complexes containing tridentate Schiff bases from substituted o-aminophenols and α -carbonyl-substituted pyridines exhibit lower volatility than **1** and **2**. The different in volatility may be explained by different crystal packing and different molecular bonding in the solids.

[1] B.I. Petrov, A.V. Piskunov, O.Yu. Trofimova et al., *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*, **2020**, 3,116-124.

[2] S.V. Baryshnikova, E.V. Bellan, A.I. Poddel'sky et al., *Inorg.Chem.Commun.*, **2016**, 69, 94-97.

e-mail: nikolai-lazarev@mail.ru



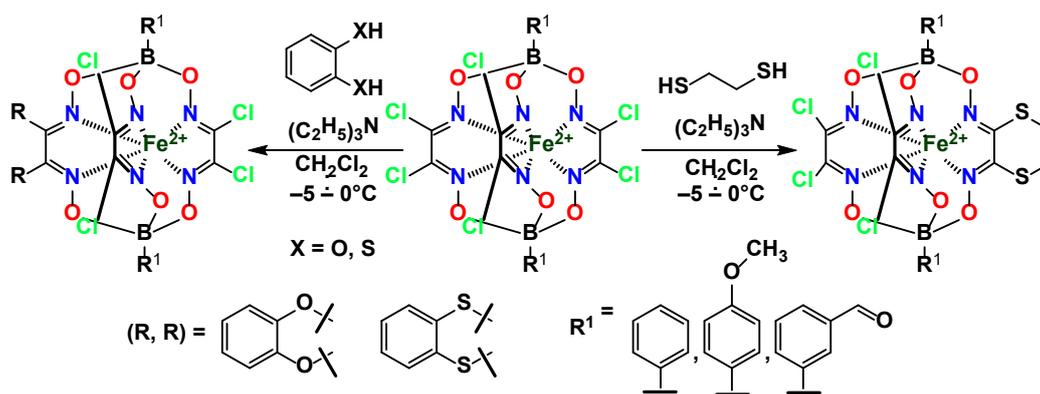
СИНТЕЗ И СТРУКТУРНАЯ ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ НОВЫХ РЕАКЦИОННОСПОСОБНЫХ МОНОРЕБЕРНО-ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ ТЕТРАХЛОРОКЛАТРОХЕЛАТОВ ЖЕЛЕЗА (II) – ПРОИЗВОДНЫХ АЛИФАТИЧЕСКИХ И АРОМАТИЧЕСКИХ O_2 - И S_2 -ДИНУКЛЕОФИЛОВ

И.П. Лимарев^{а,б}, **Г.Е. Зелинский**^{а,б}, **А.С. Белов**^{а,б}, **А.В. Вологжанина**^б,
Е.Г. Лебедь^{а,б}, **Я.З. Волошин**^{а,б}

^аИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН Москва, Россия

^бИнститут элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН Москва, Россия

Клеточные комплексы *d*-металлов (клатрохелаты [1]) с инкапсулированным в трехмерной полости их макрополициклических лигандов ионом металла проявили уникальные физические, физико-химические (в т.ч., спектральные) и (фото)химические свойства (включая, в частности, высокую устойчивость в высококислых средах). Их апикальная функционализация (в частности, с использованием терминальных векторных групп для адресной доставки комплексов к заданной биомишени) позволяет получать комплексы этого типа с заданной пространственной структурой и целевыми физическими свойствами, обладающие также высокой и селективной биоактивностью. Гексахлороклатрохелаты железа(II), как реакционноспособные макробициклические молекулярные платформы, претерпели нуклеофильное замещение под действием алифатических (1,2-этандитиол) и ароматических (пирокатехин и 1,2-бензолдितिол) O_2 - и S_2 -динуклеофилов [2] в различных условиях проведения реакции (т.е., селективную реакцию нуклеофильного замещения двух атомов хлора в одном из их трех хелатирующих α -диоксиматных фрагментов), что привело к монореберно-функционализированным макробициклическим комплексам железа(II) с шестичленными O_2 - или S_2 -алициклическими заместителями в их α -диоксиматных реберных фрагментах (Схема). Полученные тетрахлороклатрохелаты железа(II) являются реакционноспособными клеточными предшественниками, которые способны претерпевать дальнейшее нуклеофильное замещение, приводя к их функционализированным макробициклическим производным различной природы, геометрии и функциональности.



Схема

Состав и строение полученных клеточных комплексов железа(II) установлены с использованием данных элементного анализа, ЭСП, мультядерной ЯМР-спектроскопии, MALDI-TOF масс-спектрометрии, а также методом PCA.

[1] Y.Z. Voloshin, I.G. Belaya, R. Krämer, *Cage metal complexes: clathrochelates revisited*, Springer, Heidelberg, 2017.

[2] G.E. Zelinskii, A.S. Belov, I.G. Belaya, A.V. Vologzhanina, V.V. Novikov, O.A. Varzatskii, Y.Z. Voloshin, *New J. Chem.*, 2018, 42, 56–66.

Благодарности – работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант 19-73-00300) и Российского Фонда Фундаментальных Исследований (грант 19-33-60047).

e-mail: Limarev.1995@mail.ru

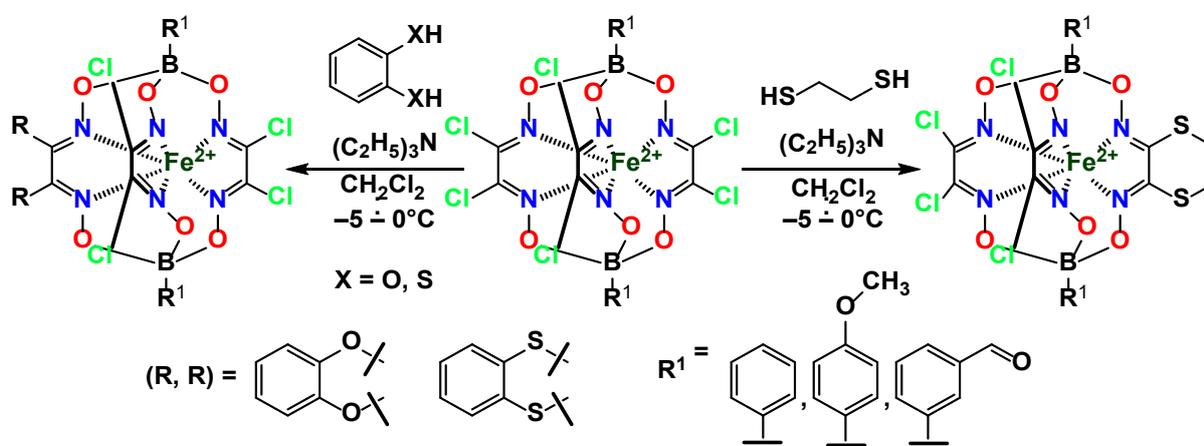
SYNTHESIS AND STRUCTURAL CHARACTERIZATION OF THE REACTIVE MONORIBBED-FUNCTIONALIZED IRON(II) TETRAHOROCLATROCHELATES – THE DERIVATIVES OF ALIPHATIC AND AROMATIC O_2 - AND S_2 -DINUCLEOPHILES

I.P. Limarev^{a,b}, G.E. Zelinskii^{a,b}, A.S. Belov^{a,b}, A.V. Vologzhanina^b,
 E.G. Lebed^{a,b}, Y.Z. Voloshin^{a,b}

^aKurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry RAS, Moscow, Russia

^bNesmeyanov Institute of Organoelement Compounds RAS, Moscow, Russia

Cage *d*-metal complexes (clathrochelates [1]) with a metal ion encapsulated in the three-dimensional cavity of their macropolycyclic ligands possess unique physical, physicochemical (including spectral) and (photo)chemical properties (including, for example, an unprecedented stability in harsh acidic media). Their apical functionalization (in particular, that with terminal vector group(s) for their target delivery to a given biosystem) allows one to obtain the designed complexes of this type possessing the target spatial structure and physical properties and the high and selective bioactivities as well. Iron(II) hexachloroclathrochelates being the reactive macrobicyclic molecular platforms underwent their nucleophilic substitution with aliphatic (1,2-ethanedithiol) and aromatic (catechol and 1,2-benzenedithiol) O_2 - and S_2 -dinucleophiles [2] under various reaction conditions (*i.e.*, the selective reaction of two chlorine atoms in one of their three chelating α -dioximate fragments), thus leading to the monoribbed-functionalized iron(II) macrobicyclic complexes with six-membered O_2 - or S_2 -alicyclic substituents in their α -dioximate ribbed fragment (Scheme). Thus obtained iron(II) tetrachloroclathrochelates are the reactive macrobicyclic precursors, which are able to undergo a further nucleophilic substitution, leading to their functionalized macrobicyclic derivatives of various nature, geometry and functionality.



Scheme

Composition and structure of these new cage complexes were determined using elemental analysis, MALDI-TOF mass, UV-vis and multinuclear NMR spectral data, and by the single crystal XRD experiments as well.

[1] Y.Z. Voloshin, I.G. Belaya, R. Krämer, *Cage metal complexes: clathrochelates revisited*, Springer, Heidelberg, 2017

[2] G.E. Zelinskii, A.S. Belov, I.G. Belaya, A.V. Vologzhanina, V.V. Novikov, O.A. Varzatskii, Y.Z. Voloshin, *New J. Chem.*, 2018, 42, 56–66.

Acknowledgments – this work was supported by Russian Science Foundation (grant 19-73-00300) and Russian Foundation for Basic Research (grant 19-33-60047).

e-mail: Limarev.1995@mail.ru

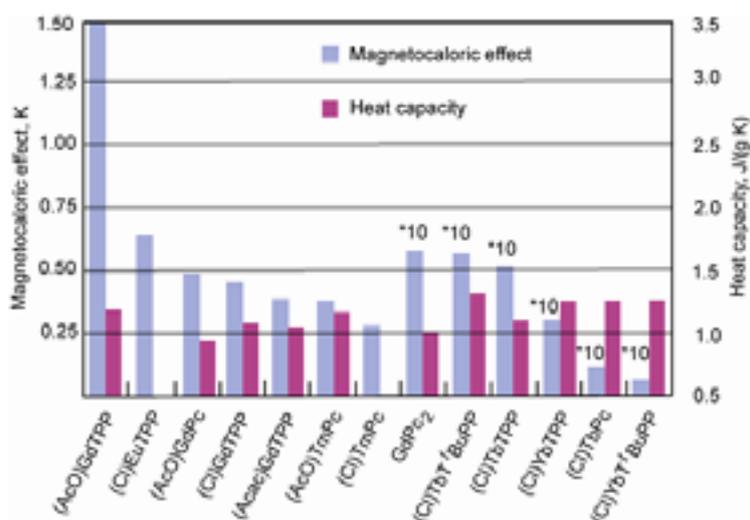


MAGNETOCALORIC BEHAVIOR OF LANTHANIDE PARAMAGNETIC ORGANIC COMPLEXES AT THE ROOM TEMPERATURE

T.N. Lomova, V. Korolev, A. Ramazanova

*G.A.Krestov Institute of Solution Chemistry of the Russian Academy of Sciences,
Ivanovo, Russian Federation*

Porphyrin/phthalocyanine complexes with *f*-metal cations display magnetism as ferromagnets or as single-molecule magnets depending on the ferromagnetic coupling in stacking columnar structures or spontaneous magnetization without collective magnetic order below a magnetic phase transition temperature. Although single-molecule magnetism of the tetrapyrrole complexes has widely described, experimental and theoretical studies are required to improving our insight into sensitivity of magnetic behavior to various structural/electronic factors. The best result for SMMs of this class is the highest blocking temperatures about 55 K. Significant interest to magnetics manifested MCE at the room temperature is supported by the ability to receive important information about magnetic ordering, transformation of magnetic structures under magnetic fields, and the improving of the molecule spin state by variation in the chemical structure. Our studies of 4*f* metal porphyrins/phthalocyanines promising in optoelectronics/spintronics (room-temperature magnetocaloric materials) are detailed in the diagram ($T = 278$ K, $B = 1$ T):



The lanthanide(III) complexes exhibit large MCE at temperatures close to room e.g. up to 1.50, 0.455, and 0.38 K in (AcO)GdTPP, (AcO)GdPc and (Acac)GdTPP, respectively, when the magnetic induction is changed from zero to 1 T. That is only slightly lower than one in 3*d*-4*f* clusters/homo-metallic gadolinium compounds at higher fields (2.4 - 3 K at ΔB of 0 - 7 T)[1]. Contributions in MCE value include ligand-field splitting, spin density delocalization by π dative interaction M-N depending on Ln electron configuration ($N \rightarrow Eu$ (f^6) and $N \leftarrow Tm$ (f^2) in (Cl)EuTPP and (Cl)TmPc) as a positive part and increasing of mass/specific heat capacity, the spin carrier interactions with nuclear spins, π dative interaction Ln - macrocycle depending on *f* electron configuration ($N \rightarrow Tm$ (f^2) in (Cl)TmPc) as negative.

[1] J.W. Sharples, D. Collison *Polyhedron SI*, **2013**, *66*, 15-27.

Acknowledgments – the Russian Academy of Sciences (No. 0092-2014-0002), the Upper Volga Region Centre of Physicochemical Research.

e-mail: tnl@ras.ru

ПРИНЦИПЫ СТРУКТУРНОЙ ОРГАНИЗАЦИИ ПОЛИЯДЕРНЫХ ДИТИОКАРБАМАТНО-ХЛОРИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ РТУТИ(II)

О.В. Лосева^a, Т.А. Родина^b, А.В. Иванов^a

^aИнститут геологии и природопользования ДВО РАН, Благовещенск, Россия

^bАмурский государственный университет, Благовещенск, Россия

Получены новые псевдополимерные разнолигандные комплексы ртути(II): $([\text{Hg}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_4\text{H}_9)_2\}_2\text{Cl}_2])_n$ (I) и $([\text{Hg}_4\{\text{S}_2\text{CN}(\text{iso-C}_4\text{H}_9)_2\}_6][\text{Hg}_2\text{Cl}_6])_n$ (II), молекулярные, супрамолекулярные и кристаллические структуры которых установлены методом РСА.

Соединение I представлено двумя изомерными биядерными молекулами: A с атомом Hg1 и B – Hg2. В обоих случаях внутренняя сфера металла включает *S,S'*-анизобидентатно координированный BuDtc лиганд и атом хлора, образуя моноядерный фрагмент $[\text{Hg}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_4\text{H}_9)_2\}\text{Cl}]$. Однако у каждого из лигандов один из атомов серы (m_2 -S) участвует в дополнительном связывании с соседним атомом ртути, что приводит к формированию димеров состава $[\text{Hg}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_4\text{H}_9)_2\}_2\text{Cl}_2]$ с антипараллельной ориентацией моноядерных фрагментов. За счет парных вторичных взаимодействий $\text{Hg}\cdots\text{S}$ эти изомерные молекулы участвуют в построении псевдополимерных цепей типа $[\cdots A\cdots B\cdots]_n$, ориентированных вдоль кристаллографической оси *a* (рис. 1а). Геометрия координационных полиэдров ртути $[\text{HgS}_4\text{Cl}]$ преимущественно тетрагонально-пирамидальная: вклад ТП-составляющей 66.7 % (Hg1) и 82.5 % (Hg2).

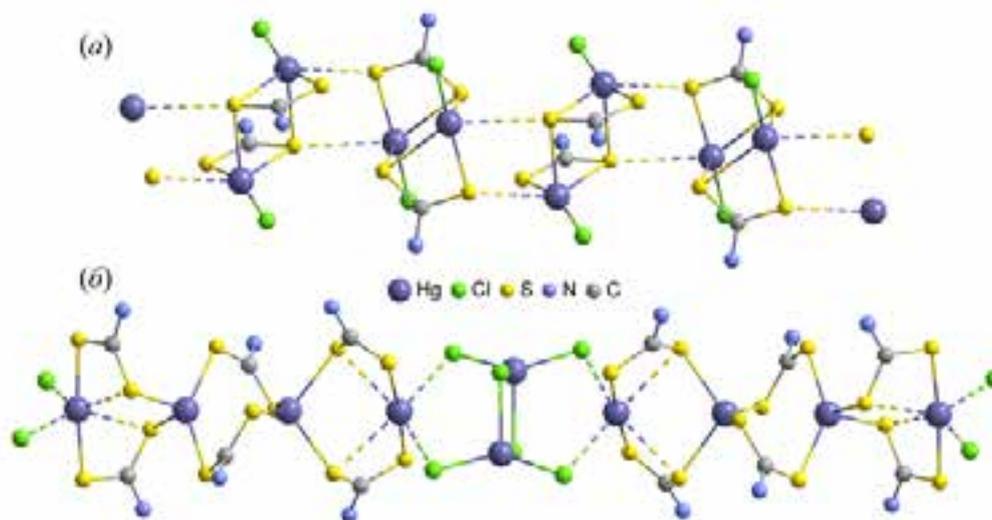


Рис. 1. Фрагменты псевдополимерных цепей в соединениях I (а) и II (б). Алкильные заместители BuDtc и iso-BuDtc лигандов не приведены. Вторичные взаимодействия $\text{Hg}\cdots\text{S}$ и $\text{Hg}\cdots\text{Cl}$ показаны пунктиром.

Соединение II в катионной части включает четыре неэквивалентных металлических центра и три пары структурно-неэквивалентных *iso*-BuDtcDtc лигандов. Последние выполняют m_2 -мостиковую функцию, попарно связывая соседние атомы ртути, с образованием тетраядерного комплексного катиона $[\text{Hg}_4\{\text{S}_2\text{CN}(\text{iso-C}_4\text{H}_9)_2\}_6]^{2+}$, для которого характерно линейное расположение атомов Hg1–Hg4 (рис. 1б). Мостиковая координация лигандов сопровождается формированием трех протяженных восьмичленных металлоциклов $[\text{Hg}_2\text{S}_4\text{C}_2]$, характеризующихся конформацией искаженного «седла». Центросимметричные биядерные анионы $[\text{Hg}_2\text{Cl}_6]^{2-}$, в свою очередь, объединяются с тетраядерными катионами вторичными связями $\text{Hg}\cdots\text{Cl}$, формируя псевдополимерную цепь $([\text{Hg}_4\{\text{S}_2\text{CN}(\text{iso-C}_4\text{H}_9)_2\}_6][\text{Hg}_2\text{Cl}_6])_n$ (рис. 1б). Геометрия полиэдров Hg1 и Hg4 аппроксимируется искаженным октаэдром $[\text{HgS}_4\text{Cl}_2]$; тогда как атомы Hg2, Hg3 и Hg5 (в биядерном анионе) находятся в искаженно-тетраэдрическом окружении атомов серы $[\text{HgS}_4]$ или хлора $[\text{HgCl}_4]$, соответственно.

e-mail: losevao@rambler.ru, t-rodina@yandex.ru, alexander.v.ivanov@chemist.com



МАГНИТНЫЕ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ Ln^{3+} С НЕЙТРАЛЬНЫМИ АЗОТСОДЕРЖАЩИМИ ЛИГАНДАМИ

Д.М. Любов,^{a,b} Ж. Лонг,^c И.В. Тайдаков,^d А.А. Трифонов,^{a,b}

^a Институт металлорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Нижний Новгород, РФ

^b Институт элементорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, РФ

^c Institut Charles Gerhardt, Equipe Ingénierie Moléculaire et Nano-Objets,
Université de Montpellier, ENSCM, CNRS, Montpellier, France

^d Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Москва, РФ

Координационные комплексы на основе ионов Ln^{3+} являются перспективными объектами для создания молекулярных устройств благодаря своим люминесцентным и магнитным свойствам. С одной стороны при наличии оптимальной геометрии координационного окружения ионов Ln^{3+} их молекулярные комплексы могут проявлять свойства мономолекулярных магнетиков (SMM). С другой стороны, $f-f$ электронные переходы ионов Ln^{3+} обеспечивают их соединениям наличие исключительных люминесцентных свойств и позволяют получать материалы, характеризующиеся узкими полосами эмиссии, большими стоксовыми сдвигами и, как правило, высокими квантовыми выходами люминесценции.

С использованием нейтральных полидентатных азотсодержащих лигандов (Trm = трис(3,5-диметилпиразолил)метан, TPMA = трис(пиразолилметил)амин, Im₂Pyr = бис(2-метилимидазолил)пиридин) синтезированы хлоридные (TPM)LnCl₃, нитратные (TPM)Ln(NO₃)₃ [1], (TPMA)Ln(NO₃)₃ [2] и перхлоратные [(Im₂Pyr)₃Ln][ClO₄]₃ комплексы Ln³⁺ (Eu, Tb, Dy, Er, Yb). Строение всех комплексных соединений было установлено методом РСА (Рис 1). Исследование магнитных и люминесцентных свойств комплексов позволило выявить ряд закономерностей о влиянии геометрии координационного окружения (природы нейтрального лиганда, его дентатности, а также природы противоионов) и природы металла на их магнитные и люминесцентные свойства.

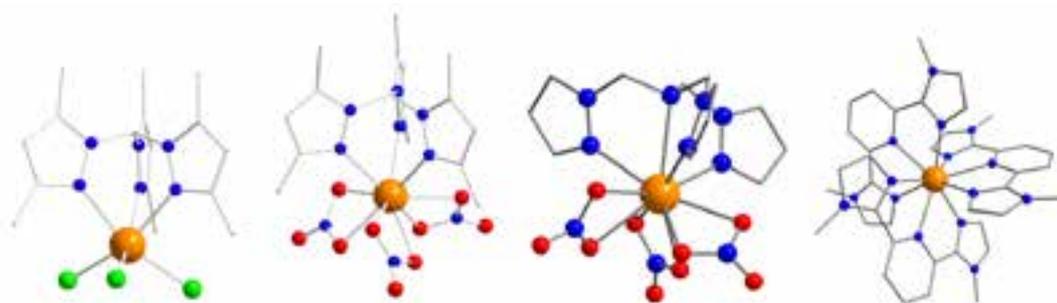


Рис. 1. Молекулярная структура комплексов
(TPM)LnCl₃, (TPM)Ln(NO₃)₃, (TPMA)Ln(NO₃)₃ и [(Im₂Pyr)₃Ln][ClO₄]₃.

[1] J. Long, D. M. Lyubov, T. V. Mahrova, A. V. Cherkasov, G. K. Fukin, Y. Guari, J. Larionova and A. A. Trifonov, *Dalton Trans.*, **2018**, 47, 5153

[2] J. Long, D. M. Lyubov, T. V. Mahrova, K. A. Lyssenko, A. A. Korlyukov, Y. V. Fedorov, E. Yu. Chernikova, Y. Guari, J. Larionova and A. A. Trifonov, *Cryst. Growth Des.*, **2020**, 20, 5184.

Благодарности – работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 17-73-30036-П)

e-mail: luboffdm@rambler.ru, trif@iomc.ras.ru



ИК-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ 1,2,4-ТРИАЗОЛТИОЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЖЕЛЕЗА (II)

К.С. Мабаткадамзода, С.М. Сафармамадзода, З.А. Шоедарова

Таджикский национальный университет, Душанбе Республика Таджикистан

ИК спектроскопия наряду с рентгеноструктурным анализом остается одним из надежных методов установления способа координации неорганических и органических лигандов к центральному атому и установления строения координационных соединений. В настоящей работе нами приведены результаты ИК спектроскопических исследований свободного 1,2,4-триазолтиола и синтезированных комплексов Fe(II) с ним.

В соответствие с литературными данными [1] полоса, относящаяся к валентным колебаниям $\nu(\text{S-H})$ в ИК спектрах органических соединений (тиокарбонаты, ксантонаты) может проявляться в виде слабой полосы в области 2500-2600 см^{-1} . В ИК спектре 1,2,4-триазолтиола в области 2500-2600 см^{-1} нами зафиксировала очень слабая полоса при 2553 см^{-1} . Вместе с тем в ИК спектре 1,2,4-триазолтиола в области 1100-1300 см^{-1} обнаружены три полосы средней интенсивности при 1060, 1138, 1261 см^{-1} и сильная полоса в области 1188 см^{-1} . Мы предполагаем, что полоса средней интенсивности при 1261 см^{-1} может быть отнесена к $\nu(\text{C=S})$.

В молекуле 1,2,4-триазолтиола имеется ассоциированная NH-группа, которая в соответствии с литературными данными имеет валентные колебания, в области 3100-3400 см^{-1} . В ИК спектре свободного 1,2,4-триазолтиола в этой области обнаружена широкая полоса при 3074 см^{-1} с плечом при 3153 см^{-1} , соответственно. Полученные экспериментальные данные по положению полос $\nu(\text{S-H})$, $\nu(\text{C=S})$ и NH-группы в ИК спектрах 1,2,4-триазолтиола даёт основание предположить, что это органическое соединения в твердом состоянии находятся в тионной форме. В ИК спектре 1,2,4-триазолтиола в интервале 3000-3200 см^{-1} проявляется широкая интенсивная полоса при 3074 см^{-1} с плечом при 3153 см^{-1} . Эта полоса относится к валентному колебанию фрагмента NH триазольного кольца. В области 2800-3000 см^{-1} обнаружены две полосы средней интенсивности при 2878 и 2956 см^{-1} . Эти полосы, скорее всего, относятся к валентным колебаниям C-H группы кольца. В ИК спектре комплексного соединения $[\text{Fe}(\text{TrT})_2\text{Cl}_2]$ в области 3000-3200 см^{-1} обнаружены две полосы средней интенсивности при 3074 см^{-1} и 3140 см^{-1} , т.е. в спектре комплекса происходит расщепление полосы $\nu(\text{NH})$ группы и незначительное её низкочастотное смещение. Полосы, относящиеся к валентным колебаниям $\nu(\text{C-H})$ группы в ИК спектре комплекса $[\text{Fe}(\text{TrT})_2\text{Cl}_2]$ проявляются при 2862 см^{-1} и 2935 см^{-1} . В области 1500-1800 см^{-1} в ИК спектре 1,2,4-триазолтиола проявляется сильная полоса при 1560 см^{-1} и чередующиеся полосы очень слабой интенсивности при 1610, 1637, 1691 и 1720 см^{-1} . Сильную полосу, проявляющуюся при 1560 см^{-1} можно отнести к поглощению амидной группы $\delta(\text{NH} + \nu\text{CN})$. В ИК спектре комплекса $[\text{Fe}(\text{TrT})_2\text{Cl}_2]$ эта полоса, снижая свою интенсивность проявляется при 1548 см^{-1} , т.е. происходит её низкочастотное смещение на 12 см^{-1} . Что касается слабых полос при 1610, 1637, 1691 и 1720 см^{-1} то в ИК спектре комплекса они проявляются в виде двух очень слабых полос при 1650 и 1760 см^{-1} .

Незначительные изменения в положении полос $\nu(\text{NH})$ и $\delta(\text{NH} + \nu\text{CN})$ в спектрах комплексов по сравнению со спектром 1,2,4-триазолтиола, свидетельствуют в пользу неучастия атомов азота молекулы 1,2,4-триазолтиола в координации с железом (II).

Авторы работ [2,3] в спектрах тиомочевины и её производных, полосу при 1414 см^{-1} относят к $\nu(\text{C=S})$ группе. В этой связи мы предполагаем, что в полосу при 1429 см^{-1} некоординированного 1,2,4-триазолтиола вносит вклад $\nu(\text{C=S})$ группа. Эта полоса претерпевая низкочастотное смещение в ИК спектре $[\text{Fe}(\text{TrT})_2\text{Cl}_2]$ проявляется при 1418 см^{-1} , а в спектре комплекса $[\text{Fe}(\text{TrT})_3\text{Cl}]\text{Cl}$ при 1417 см^{-1} соответственно. Эта полоса, практически не изменяя свою интенсивность, претерпевая высокочастотное смещение, проявляется в спектрах обоих комплексов при 1483 см^{-1} . Низкочастотное смещение полосы 1429 см^{-1} в спектрах комплексов по сравнению со свободной 1,2,4-триазолтиола можно интерпретировать в пользу участия атома серы молекулы 1,2,4-триазолтиола в координации с железом (II).

Литература

- [1]. Л.Накамото, *Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений.* – Издательство «Мир», Москва 1996. – 412 с.
- [2]. Харитонов, Ю.Я. К вопросу об интерпретации ИК-спектров поглощения селеномочевины и дейтероселеномочевины. / Ю.Я. Харитонов, В.Д. Берега, А.В. Аблов // *Журн. неорган. химии.* – 1970. Том 15, – №11. – С. 3163-3166.
- [3]. Харитонов, Ю.Я. ИК спектры поглощения и нормальные колебания комплексов металлов с тиомочевинной / Ю.Я. Харитонов, В.Д. Берега, А.В. Аблов, Н.Н. Проскина // *Журн. неорган. химии.* – 1973. – Том 16. – С. 2166-2167.

e-mail: kimyo@mail.ru , sash65@mail.ru. shoedarova.2011@mail.ru.



ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЕ СЕНСОРЫ НА ОСНОВЕ НОВОГО ЭЛЕКТРОДАКТИВНОГО КОМПОНЕНТА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ АНТИБИОТИКОВ

М.Ш. Мадраимов^а, Е.С Турышев^б, А.В. Копытин^б, А.С Кубасов^б

^аРоссийский Химико-Технологический Университет им. Д.И.Менделеева, Москва, РФ

^бИнститут общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова, Москва, РФ

Одним из методов определения концентрации лекарственных средств является ионометрия, что, несомненно, представляет собой актуальную задачу в современной аналитической химии. Поиск новых электродактивных компонентов для потенциометрического метода анализа, расширяет спектр анализируемых лекарственных средств [1].

Было показано, что ионной проводимостью обладает потенциометрический сенсор на основе кластерных соединений бора, так получен селективный электрод на основе $[\text{LidH}][\text{B}_{10}\text{H}_9\text{S}(\text{C}_{18}\text{H}_{37})_2]$ для определения лидокаина в водных растворах с высокой чувствительностью (предел обнаружения $3,5 \cdot 10^{-8}$ М) [2]. При этом ионный ассоциат $\text{Cs}[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{S}(\text{C}_{18}\text{H}_{37})_2]$ вполне успешно можно использовать для определения антибиотиков, в частности, эритромицина (предел обнаружения $4 \cdot 10^{-7}$ М, с диапазоном линейного отклика $p[\text{Эритромицин}] = 2 - 7$) рис. 1.

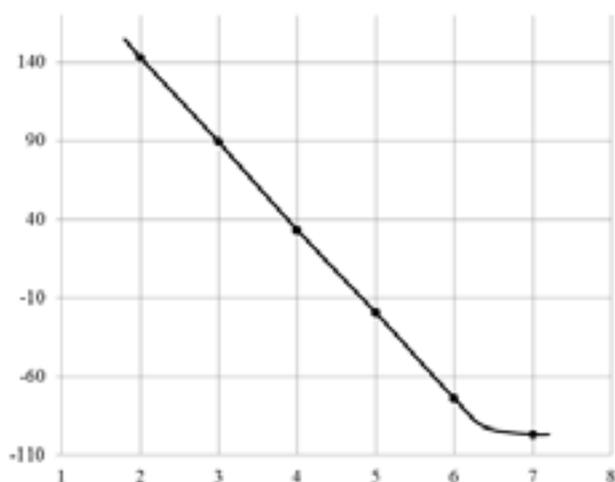


Рис.1. Электродная характеристика мембраны с активным компонентом $\text{Cs}[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{S}(\text{C}_{18}\text{H}_{37})_2]$ при определении концентрации эритромицина.

[1] С.В. Харитонов, *Успехи химии*. **2007**, 76, 398.

[2] A.S. Kubasov, E.S. Turishev, A.V. Kopytin, L.K. Shpigun, K. Yu. Zhizhin, N.T. Kuznetsov, *Inorganica Chimica Acta*. **2021**, 514, 119992.

Благодарности - работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований

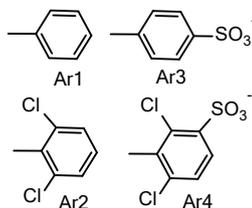
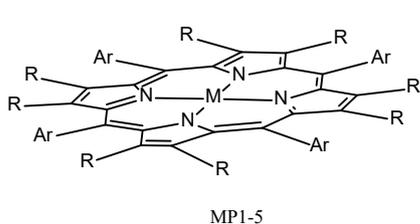
e-mail: tyrishev@gmail.com

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ГАЛОГЕНПРОИЗВОДНЫХ ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИНАТОВ ЖЕЛЕЗА С МОНООКСИДОМ АЗОТА

Г. Мамардашвили, Е. Кайгородова

Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия

С целью выявления оптимальных условий контроля концентрации монооксида азота в крови синтезирован ряд новых, обладающих обратимой комплексообразующей способностью по отношению к монооксиду азота Fe(II,III)-порфириновых рецепторов с различным числом, природой и взаимным расположением реакционных центров (сульфогруппа, атомы хлора и брома) в макроцикле: Fe(III)-5,10,15,20-тетрафенилпорфирин (FeP1), Fe(III)-2,3,7,8,12,13,17,18-октабром-5,10,15,20-тетрафенилпорфирин (FeP2), Fe(III)-5,10,15,20-тетра(2,6-дихлорфенил)порфирин (FeP3), Fe(II,III)-5,10,15,20-тетра(4-сульфофенил)порфирин (FeP4) и Fe(III)-5,10,15,20-тетра(2,6-дихлор-3-сульфофенил)порфирин (FeP5). Все полученные порфирилаты были идентифицированы методами масс-спектрометрии, ИК-, ¹H ЯМР, флуоресцентной и электронной спектроскопии поглощения.



Fe^{III}P1 (R=H, Ar=Ar1, M=Fe(III)(Cl))
Fe^{III}P2 (R=Br, Ar=Ar1, M=Fe(III)(Cl))
Fe^{III}P3 (R=H, Ar=Ar2, M=Fe(III)(Cl))
Fe^{III}P4 (R=H, Ar=Ar3, M=Fe(III)(Cl))
Fe^{II}P4 (R=H, Ar=Ar3, M=Fe(II))
Fe^{III}P5 (R=H, Ar=Ar4, M=Fe(III)(Cl))

Исследованы процессы комплексообразования синтезированных порфиринов железа (липофильные порфирилаты исследовались в бинарном органическом растворителе толуол-метанол, гидрофильные - в буферных средах) с монооксидом азота (NO) и нитрит-анионом (NO₂⁻) в имитирующих плазму крови фосфатном и гидрокарбонатном буферах при t=25 и 37°C. Полученные нитритные и нитрозильные комплексы идентифицированы комплексом современных физико-химических методов анализа. Комплексообразование порфиринов железа с монооксидом азота и нитрит-анионом как в органических, так и в буферных средах, происходит с присоединением только одного экстралиганда. Из серии исследованных порфиринов наиболее устойчивые нитритные комплексы образуют тетрафенилпорфириновые макроциклы с атомами хлора в орто-положениях фенильных колец. Отличительной особенностью взаимодействия Fe(III)-порфиринов с NO является не только прочная координация монооксида азота на катионе Fe(III), но и последующее нитрозильное восстановление Fe(III)/Fe(II) сопровождающееся образованием устойчивого комплекса Fe(II)P-(NO).

Процесс координации NO на пяти- [Fe(III)P-(Cl)] и шести-координированных [Fe(III)P-(Im)₂] порфиринов железа сопровождается характерными для порфиринов железа(II) гипсохромными сдвигами полос поглощения в электронном спектре поглощения (ЭСП) на 15-20 нм. Установлено, что на скорость нитрозильного восстановления катиона координационного центра порфиринов железа влияют: 1) природа порфиринового лиганда (как искажение порфириновой плоскости за счет октабром-замещения макроцикла по пиррольным положениям, так как и наличие внутримолекулярной координационной полости, образованной за счет атомов хлора в орто-положениях четырех фенильных фрагментов); 2) природа реакционной среды, в которой происходят исследуемые процессы. Наиболее быстро восстановление протекает в водных средах. В органических средах (толуол-метанол) скорость восстановления зависит от концентрации метанола. Причем, в слабокислых средах восстановление протекает быстрее.

Установлено, что растворы Fe(III)P1-5, не обладающие собственной флуоресценцией, после пропускания через них NO, приобретают флуоресцентные свойства. Наиболее сильный флуоресцентный отклик при нитрозильном восстановлении зафиксирован для соединения Fe(II)P2-(NO) с максимально искаженным макроциклом. Искажение порфириновой плоскости, очень сильно влияющее на уровни энергии делокализованных π и π* пограничных орбиталей, увеличивает время жизни возбужденных состояний, уменьшая при этом безызлучательные переходы энергии.

Благодарности - работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (проект № 18-43-370001 p_a).

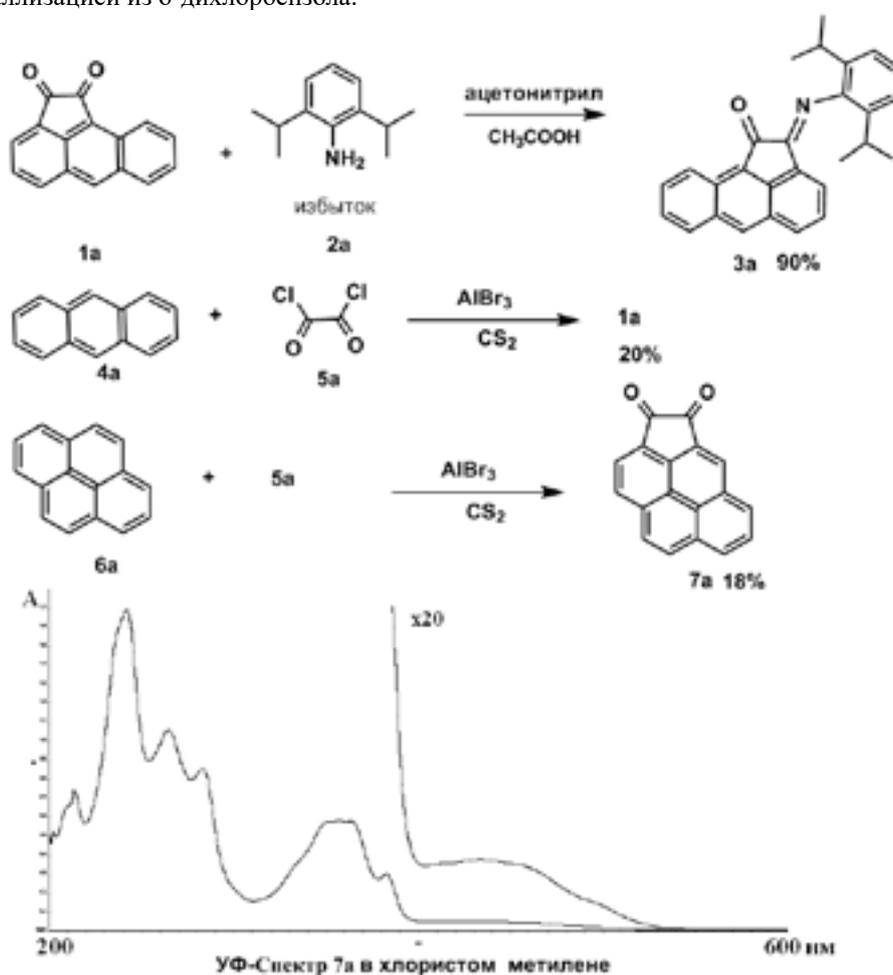


МОНОИМИНОВЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ АЦЕАНТРИЛЕН-1,2-ДИОНА

**Г.В. Маркиц, А.Н. Лукоянов, С.Ю. Кетков, М.А. Лопатин, В.А. Куропатов,
А.С. Шавырин, А.А. Беликов**

Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, РФ

Ацеантрилен-1,2-дион (**1a**) взаимодействует с 2,6-диизопропиланилином **2a** в ацетонитриле в присутствии уксусной кислоты образуя кристаллический осадок (E)-2-(2,6-диизопропилфенилимино)ацеантрилен-1(2H)-он (**3a**). Ацеантрилен-1,2-дион также как и циклопента[cd]пирен-3,4-дион (**7a**) получены реакцией антрацена (**4a**) и пирена (**6a**) с оксалилхлоридом (**5a**) и бромистым алюминием в мольном соотношении 1:1:5 в растворе сероуглерода в диапазоне 0 – 20 С с последующим разложением 10% соляной кислотой обработкой насыщенным раствором карбоната натрия, возгонкой в вакууме и перекристаллизацией из о-дихлорбензола.



Благодарности - работа поддержана РФФ (№ 18-13-00356), ФЦП (RFMEFI62120X0040) с использованием Центра коллективного пользования «Аналитический центр ИМХ РАН»

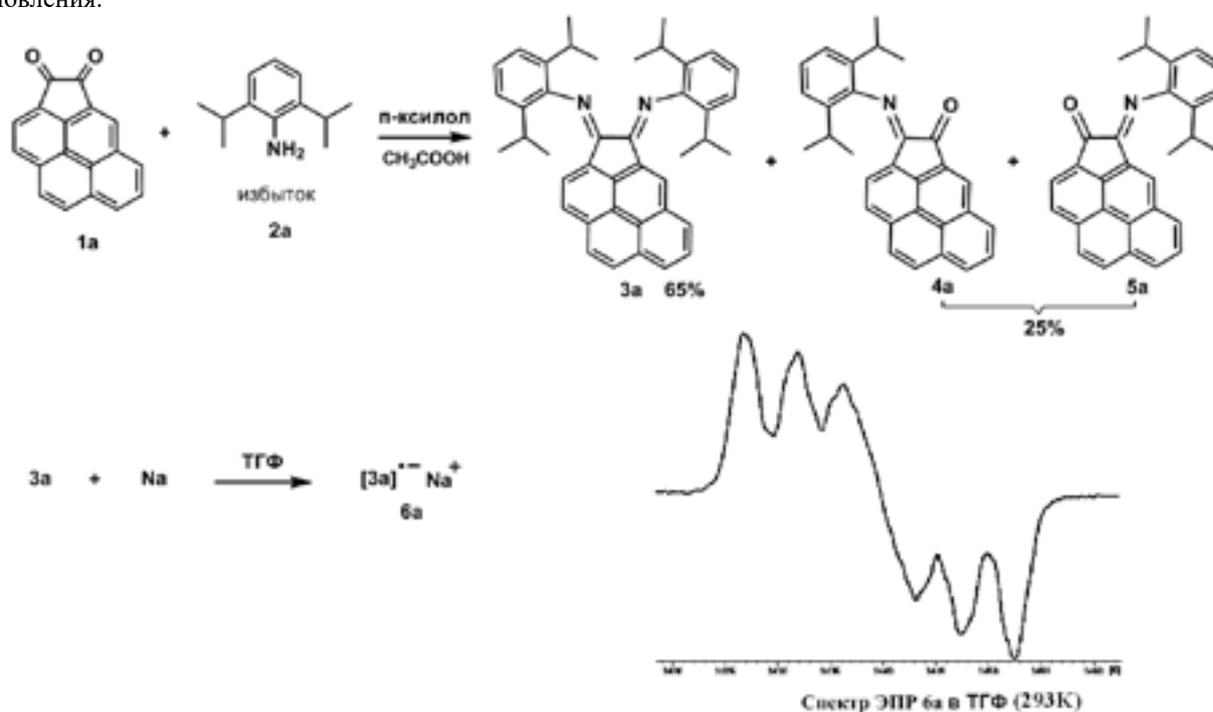
e-mail: mag@iomc.ras.ru, anton@iomc.ras.ru, sketkov@iomc.ras.ru

АНИЛИДНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ЦИКЛОПЕНТА[CD]ПИРЕН-3,4-ДИОНА И РЕАКЦИЯ С НАТРИЕМ

Г.В. Маркиц, А.Н. Лукоянов, С.Ю. Кетков, М.А. Лопатин, В.А. Куропатов,
А.С. Шавырин, А.А. Беликов

Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, РФ

Циклопента[cd]пирен-3,4-дион (**1a**) взаимодействует с 2,6-диизопропиланилином (**2a**) в *p*-ксилоле в присутствии уксусной кислоты образуя 3,4-бис[(2,6-диизопропилфенил)имино]-3,4-дигидроциклопента[cd]пирен (**3a**), (E)-3-(2,6-диизопропилфенилимино)циклопента[cd]пирен-4(3H)-он (**4a**) и (E)-4-(2,6-диизопропилфенилимино)циклопента[cd]пирен-3(4H)-он (**5a**) которые хорошо растворимы в бензоле и были разделены с помощью колоночной хроматографии на силикагеле с бензолом в качестве элюента (первым элюируется диимин **3a**). Диимин **3a** реагирует с натрием в ТГФ, образуя продукты восстановления.



Благодарности - работа поддержана РФФИ (№ 20-03-00659), ФЦП (RFMEFI62120X0040) с использованием Центра коллективного пользования «Аналитический центр ИМХ РАН»

e-mail: mag@iomc.ras.ru, anton@iomc.ras.ru, sketkov@iomc.ras.ru

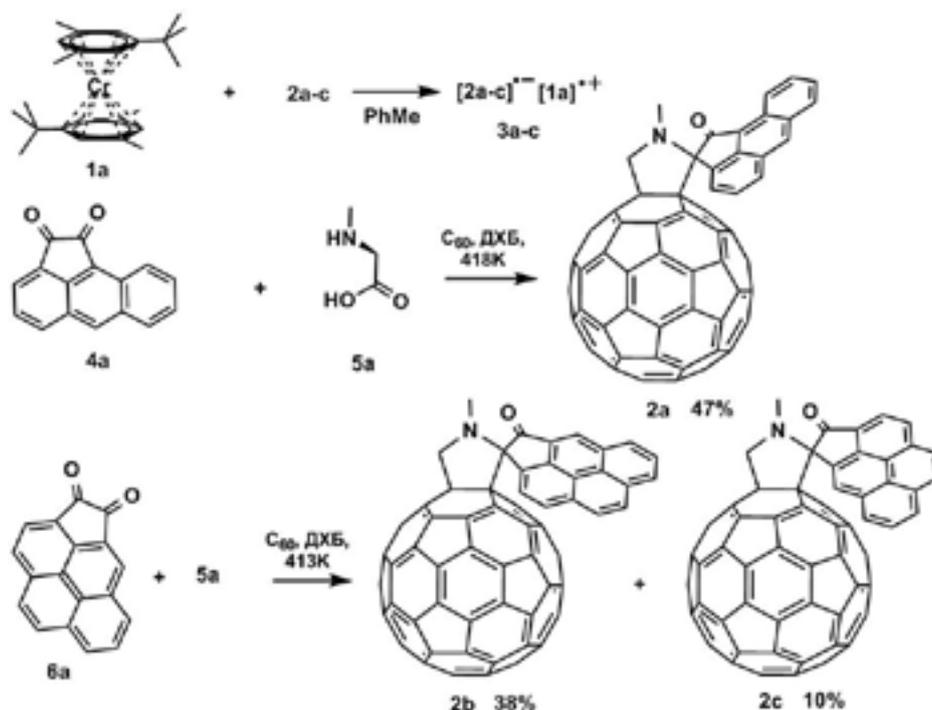


ЦИКЛОПЕНТА[CD]ПИРЕН-4-ОН И АЦЕАНТРИЛЕН-1-ОН СПИРОПИРОЛИДИНОФУЛЛЕРИДЫ БИСАРЕНХРОМА

Г.В. Маркиц, С.Ю. Кетков, А.Н. Лукоянов, М.А. Лопатин, А.С. Шавырин,
В.А. Куропатов, А.А. Беликов, А.В. Черкасов

*Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН,
Нижний Новгород, РФ*

Бис(3,5-диметилтретбутилбензол)хромом (**1a**) взаимодействует с 1'-метил-2',5'-дигидро-1'*H*-пирроло[3',4':1,9]-(C₆₀-I_h)[5,6]фуллерен-2'-спиро-2-ацеантрилен-1-оном (**2a**), 1'-метил-2',5'-дигидро-1'*H*-пирроло[3',4':1,9]-(C₆₀-I_h)[5,6]фуллерен-2'-спиро-3-циклопента[*cd*]пирен-4-оном (**2b**) и 1'-метил-2',5'-дигидро-1'*H*-пирроло[3',4':1,9]-(C₆₀-I_h)[5,6]фуллерен-2'-спиро-4-циклопента[*cd*]пирен-3-оном (**2c**) в толуоле образуя ион-радикальные соли бис(3,5-диметилтретбутилбензол)хром 1'-метил-2',5'-дигидро-1'*H*-пирроло[3',4':1,9]-(C₆₀-I_h)[5,6]фуллерид-2'-спиро-2-ацеантрилен-1-он (**3a**), бис(3,5-диметилтретбутилбензол)хром 1'-метил-2',5'-дигидро-1'*H*-пирроло[3',4':1,9]-(C₆₀-I_h)[5,6]фуллерид-2'-спиро-3-циклопента[*cd*]пирен-4-он (**3b**) и бис(3,5-диметилтретбутилбензол)хром 1'-метил-2',5'-дигидро-1'*H*-пирроло[3',4':1,9]-(C₆₀-I_h)[5,6]фуллерид-2'-спиро-4-циклопента[*cd*]пирен-3-он (**3c**). NIR спектры **3a-c** имеют полосы поглощения анион-радикалов [2a-c]⁻ в области 1000 – 1021 нм. Фуллериды **3a-c** разрушаются выше 323 К образуя количественно простой фуллерид бис(3,5-диметилтретбутилбензол)хрома [(1,3-Me₂-5-t-BuC₆H₃)₂Cr]⁺[C₆₀]⁻. Фуллерены **2a-c** получены из C₆₀, саркозина (**5a**), ацеантрилен-1,2-диола (**4a**) и циклопента[*cd*]пирен-3,4-диола (**6a**).



Благодарности - работа поддержана РФФИ (№ 20-03-00659, 19-03-00755), ФЦП (RFMEFI62120X0040) с использованием Центра коллективного пользования «Аналитический центр ИМХ РАН»

e-mail: mag@iomc.ras.ru



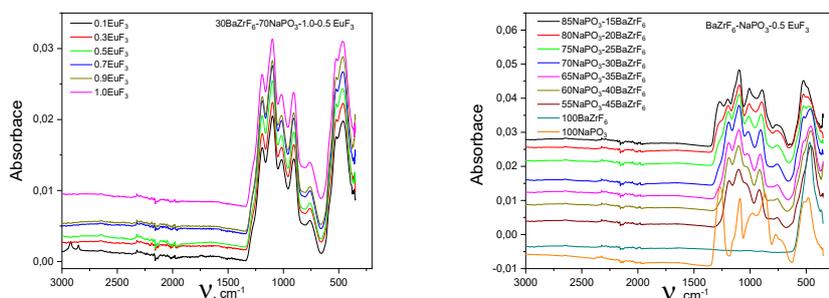
ФОРМИРОВАНИЕ СТЕКЛА В СИСТЕМЕ (ZrF₄-BaF₂)-NaPO₃-EuF₃

Ю.В. Марченко, Л. Игнатьева, В. Мащенко, И. Масленникова, В. Гончарук

Институт химии ДВО РАН, Владивосток, РФ

Оксифторидные стекла, активированные редкоземельными ионами, уже много лет рассматриваются в качестве представителей оптически активных материалов для создания лазеров, усилителей и конвертеров света [1-3]. В последние годы вызывают интерес смешанные фторцирконатно-фосфатные системы, например, ZrF₄-BaF₂-NaPO₃, которая включает два стеклообразователя, отличающихся по составу и строению. Известно, что оксидные и фторидные стекла из-за разницы в ионности связей М-О и М-Ф формируются по разным принципам. В результате смешанные стекла должны образовывать структуры разных типов в рамках одного стекла. Такие стекла могут состоять из двух подсистем: фторидной и оксидной, следовательно, строение, свойства, кристаллизация должны иметь особенности.

В данной работе были получены стекла и стеклокристаллические образцы в системе BaZrF₆-NaPO₃-EuF₃, в которой варьировалось содержание компонентов NaPO₃ и BaZrF₆ (от 0 до 100 мол. %), и допирование от 0.1 до 1 вес. % EuF₃.



На рисунке представлены ИК спектры ряда обсуждаемых образцов. Сложность спектров обусловлена наличием и положением полос, характеризующих колебания как фосфатных, так и цирконатных полиэдров, формирующих, как было выявлено ранее [4, 5], структурную сетку стекол данного типа. Практически всю область спектра 1300-400 см⁻¹ занимают полосы, характеризующие колебания фосфатных полиэдров [6].

Ионы европия в обсуждаемой системе локализованы преимущественно во фторцирконатной матрице и не влияют на строение стеклофаз в системе, но оказывают влияние на процесс кристаллизации стекла.

Присутствие в системе трифторида европия обеспечивает люминесцентные свойства полученных стекол.

[1] J-L. Adam, *J. Fluor. Chem.* **2001**, *107*, 265-270.

[2] P. Fedorov, A. Luginina and A. Popov, *J. Fluor. Chem.* **2015**, *172*, 22-50.

[3] K. Krishnaiah, E. de Lima, Y. Ledemi, G. and et al., *Scientific Reports*, **2016**, *6*, 21905.

[4] L. Ignatieva, Yu. Marchenko, V. Mashchenko, and et al., *J. Non-Cryst. Solids.* **2020**, *548*, 120329.

[5] L. Ignatieva, Yu. Marchenko, N. Savchenko, and et al., *J. Phys. Chem. Solids.* **2021**, *152*, 109979.

[6] V. Sudarsan, R. Mishra and S. Kulshreshtha, *J. Non-Cryst. Solids.* **2004**, *342*, 160-165.

Благодарности - работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 20-03-00092).

e-mail: gor_dvo@mail.ru



СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА И БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ КОМПЛЕКСОВ ЦИНКА АЗОМЕТИНОВЫХ ЛИГАНДОВ ХЛОРЗАМЕЩЕННЫХ САЛИЦИЛОВЫХ АЛЬДЕГИДОВ

**М.С. Милутка^а, А.С. Бурлов^а, В.Г. Власенко^б, Ю.В. Кошкиенко^а, Н.И. Макарова^а,
А.В. Метелица^а, Е.В. Коршунова^а, А.Л. Тригуб^б, А.А. Зубенко^с, А.И. Клименко^с**

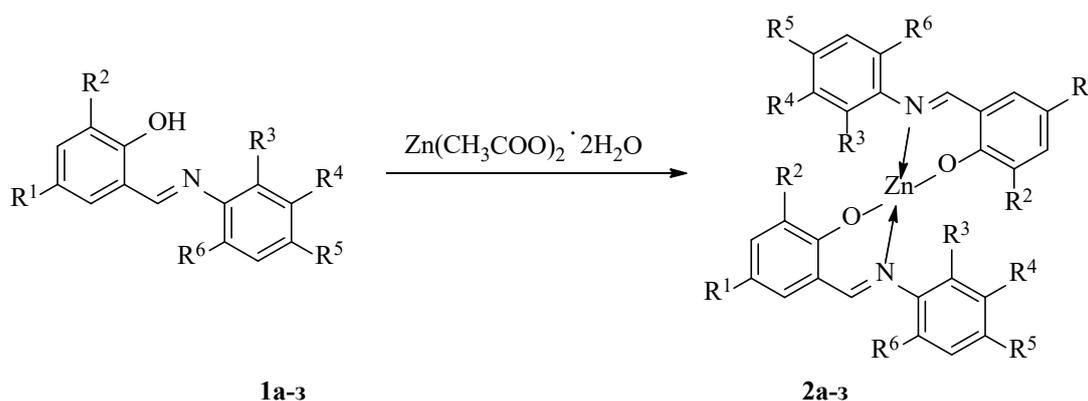
^аНИИ физической и органической химии ЮФУ, Ростов-на-Дону, Россия

^бНИИ физики ЮФУ, Ростов-на-Дону, Россия

^сНИЦ «Курчатовский институт», Москва, Россия

^сСеверо-Кавказский зональный научно-исследовательский ветеринарный институт, Новочеркасск, Россия

Получена серия азометиновых соединений **1а-з**, производных хлорзамещенных салициловых альдегидов с ароматическими аминами и комплексы цинка на их основе **2а-з**.



$R^1=Cl$, $R^2=R^4=H$, $R^3=R^5=R^6=CH_3$ (**1а**, **2а**); $R^1=R^2=Cl$, $R^4=H$, $R^3=R^5=R^6=CH_3$ (**1б**, **2б**); $R^1=R^2=Br$, $R^4=H$, $R^3=R^5=R^6=CH_3$ (**1г**, **2г**); $R^1=R^5=Cl$, $R^2=R^3=R^4=R^6=H$ (**1д**, **2д**); $R^1=R^4=R^5=Cl$, $R^2=R^3=R^6=H$ (**1е**, **2е**); $R^1=R^2=R^5=Cl$, $R^3=R^4=R^6=H$ (**1ж**, **2ж**); $R^1=R^2=R^4=R^5=Cl$, $R^3=R^6=H$ (**1з**, **2з**).

Строение полученных азометинов **1а-з** и комплексов **2а-з** установлено методами элементного анализа, ИК и ¹H ЯМР-спектроскопии. Локальное атомное строение **2а-з** установлено по данным рентгеновской спектроскопии поглощения (из анализа EXAFS и XANES). Изучены фотолуминесцентные (ФЛ) свойства лигандов и комплексов в растворе CH₂Cl₂ и в твердом виде. Максимумы λ_{ФЛ} комплексов цинка варьируются в пределах от 504 нм до 521 нм для растворов и от 543 нм до 572 нм для ФЛ в твердом виде. Квантовые выходы ФЛ φ комплексов цинка варьируются от 0.002 до 0.008 и от 0.077 до 0.191 в растворе и твердом виде, соответственно. Ряд соединений показал выраженную протистоцидную и бактериостатическую активности, в то время как фунгистатическая активность не обнаружена во всех соединениях.

Благодарности – исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-90044.

e-mail: milutka.maxim@yandex.ru, anatoly.burlov@yandex.ru

СИНТЕЗ, ОПТИЧЕСКИЕ И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦИКЛОМЕТАЛЛИРОВАННЫХ КОМПЛЕКСОВ ИРИДИЯ (III) С 2-АРИЛБЕНЗИМИДАЗОЛАМИ

И. Миронов, Ю. Киселев, В. Долженко, М. Лаврова

МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, РФ

Циклометаллированные комплексы (ЦМК) иридия (III) широко применяются в органических светоизлучающих диодах [1], а также находят применение в солнечных элементах Гретцеля [2]. Распространено их использование в катализе, в том числе для фотовосстановления CO_2 [3].

В рамках данной работы получена серия циклометаллированных комплексов (ЦМК) иридия (III) с различными замещенными 2-арилбензимидазолами и их аналогами, а также дополнительными лигандами (рис. 1). Состав комплексов подтвержден методами ЯМР, MALDI-ToF.

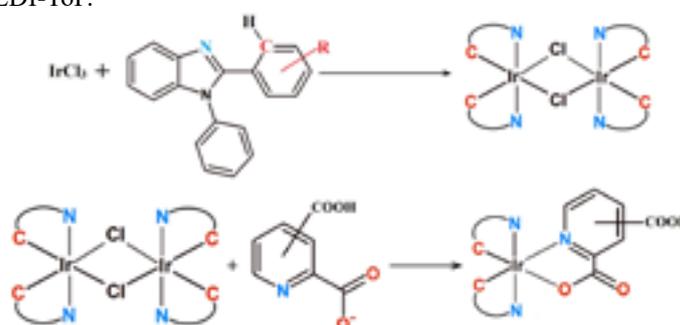


Рис. 1. Схема синтеза

Исследованы оптические свойства комплексов методами электронной спектроскопии поглощения и люминесцентной спектроскопии. Показано, что с увеличением акцепторных свойств лиганда происходит смещение полос в спектрах поглощения и испускания комплексов, причем направление смещения зависит от типа дополнительного лиганда. Для комплексов с дополнительными лигандами Cl^- происходит bathochromное смещение, а для комплексов с бидентатными π -акцепторными дополнительными лигандами – гипсохромное. Также показано наличие фотокаталитической активности полученных комплексов в реакции восстановления CO_2 с помощью уникальной установки для гомогенного фотокатализа собственной конструкции. Показана зависимость скорости фотовосстановления от длины волны облучающего света, длины волны максимума поглощения катализатора, природы лигандов в комплексе. На основании полученных данных сделаны выводы о наиболее перспективных лигандах для комплексных гомогенных катализаторов и предложены возможные механизмы фотокатализа в данной реакции.

[1] H. Yersin. Highly Efficient OLEDs with Phosphorescent Materials. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. **2008**.

[2] E. Baranoff, J.-H. Yum, M. Graetzel, Md. Nazeeruddin, *J. Organomet. Chem.*, **2009**, 694, 2661-2670.

[3] W.-M. Liao, J.-H. Zhang, Y.-J. Hou, H.-P. Wang, M. Pan, *Inorg. Chem. Commun.*, **2016**, 73, 80-89.

Благодарности – вед. инж. С. Марьясиной^a за помощь в регистрации и интерпретации спектров ЯМР.

e-mail: mironow.b2011@yandex.ru, yu_m@mail.ru



Rh(I) AND Ir(I) CATALYZED ASYMMETRIC HYDROGENATION WITH NEW BULKY PHOSPHITE AND PHOSPHORAMIDITE LIGANDS

I.S. Mikhel^a, S.E. Lyubimov^b, K.P. Birin^a, V.A. Davankov^b

^aA.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

^bA.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

Enantioselective homogenous hydrogenation catalyzed by chiral transition metal complexes has become one of the most widespread methods for obtaining of optically active organic compounds, more commonly utilizing complexes based on Ru, Rh or Ir and including phosphorous-containing chiral ligands. Tetrahydro-1*H*-benzodiazepinones represent a novel, currently developed class of bioactive compounds displaying antiasthmatic, antitumor, and neuroprotective activities. New bulky phosphite and phosphoramidite (**L1** - **L4**) ligands were synthesized and tested in the asymmetric Rh-catalyzed hydrogenation of a series of substrates, including dimethyl itaconate, *a*- and *b*-dehydroamino acid derivatives and in the Ir-catalyzed hydrogenation of 2-methylindole (Figure 1).¹ In Ir-catalyzed asymmetric hydrogenation of a series of 4-*R*-1,3-dihydro-2*H*-1,5-benzodiazepin-2-ones up to 74% *ee* was achieved.^{2,3}

The structure of obtained compounds was determined based on one- and two-dimensional NMR spectroscopy data (¹H, ¹³C, ³¹P, ¹H-¹H COSY, ¹H-¹H ROESY, ¹H-¹³C HSQC and ¹H-¹³C HMBC).

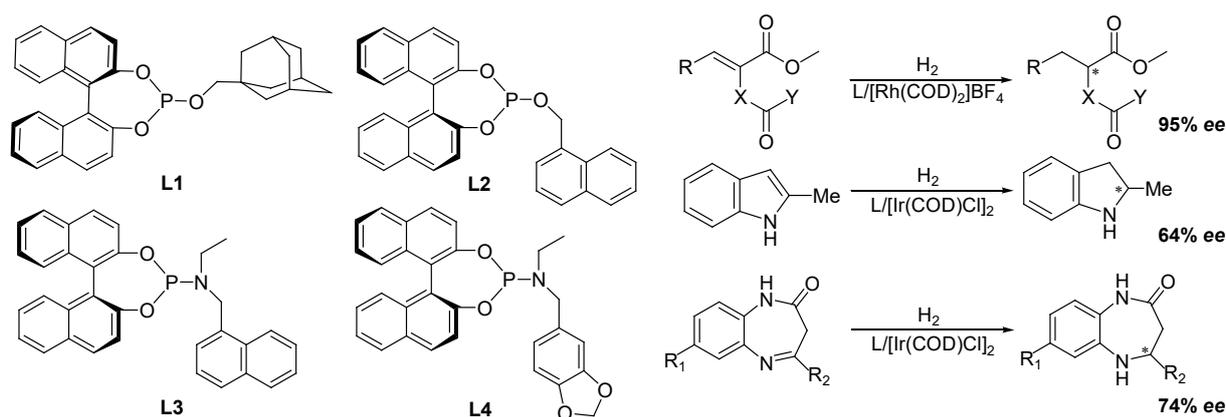


Figure 1. Rh(I) and Ir(I) catalyzed hydrogenation of different substrates with ligands L1-L4.

[1] M.V. Sokolovskaya, S.E. Lyubimov, I.S. Mikhel, K.P. Birin, V.A. Davankov, *J. Organomet. Chem.*, **2018**, 861, 230-233.

[2] M.V. Sokolovskaya, S.E. Lyubimov, I.S. Mikhel, K.P. Birin, V.A. Davankov, *Russ. Chem. Bull.*, **2018**, 67, 260-264.

[3] S.E. Lyubimov, M.V. Sokolovskaya, I.S. Mikhel, K.P. Birin, V.A. Davankov, *Russ. Chem. Bull.*, **2019**, 68, 1429-1434.

Acknowledgements – this work was supported by RFBR grant № 17-03-00483.

e-mail: i_mikhel@rambler.ru

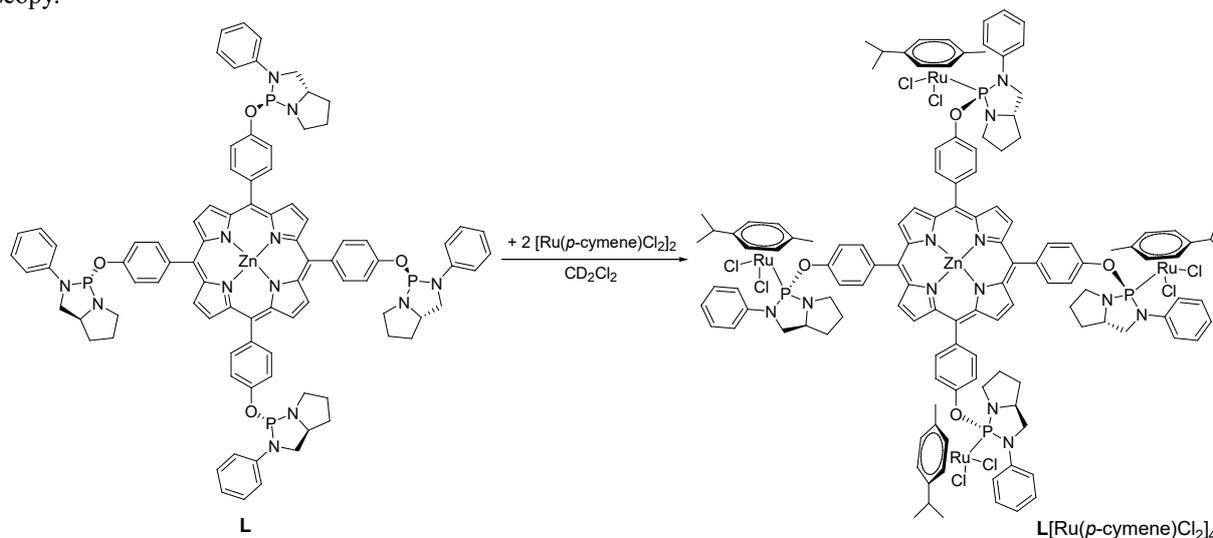
FIRST TETRADENTATE DIAMIDOPHOSPHITE BASED ON [5,10,15,20-TETRAKIS(4-HYDROXYPHENYL)PORPHYRINATO]ZINC: SYNTHESIS, SPECTRAL FEATURES, COORDINATION, AND APPLICATION IN ASYMMETRIC Pd-CATALYZED REACTIONS

I.S. Mikhel^a, K.N. Gavrilov^b, S.V. Zheglov^b, I.M. Novikov^b, K.P. Birin^a,
A.Yu. Chernyadyev^a, V.S. Tyurin^a

^aA.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry,
Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

^bS.A. Esenin Ryazan State University, Ryazan, Russia

The synthesis, characterization, and application in asymmetric Pd-catalyzed reactions of the tetradentate diamidophosphite (L) containing four 1,3,2-diazaphospholidine rings and a porphyrin moiety are reported. The best results (up to 63% *ee*) were obtained for the Pd-catalyzed allylic alkylation of (E)-1,3-diphenylallyl acetate with dimethylmalonate. The complex L[Ru(*p*-cymene)Cl₂]₄ was synthesized *in situ* and characterized by spectroscopic data. The structure of obtained compounds is discussed based on ¹H, ¹³C, ¹³C DEPT, ³¹P, ¹H-¹³C HSQC, ¹H-¹³C HMBC, ¹H-¹H COSY, ¹H-¹H ROESY NMR spectroscopy, as well as UV-Vis and fluorescence spectroscopy.



[1] I.S. Mikhel, I.M. Novikov, S.V. Zheglov, K.N. Gavrilov, *Russ. J. Org. Chem.*, **2015**, *51*, 1202-1205.

[2] K.N. Gavrilov, S.V. Zheglov, M.G. Maksimova, I.V. Chuchelkin, I.M. Novikov, G.V. Ponomarev, D.R. Erzina, I.S. Mikhel, *Macroheterocycles*, **2015**, *8*, 266-273.

[3] K.N. Gavrilov, S.V. Zheglov, M.G. Maksimova, I.S. Mikhel, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, **2016**, *191*, 1472-1474.

[4] I.S. Mikhel, K.N. Gavrilov, S.V. Zheglov, I.M. Novikov, K.P. Birin, A.Yu. Chernyadyev, V.S. Tyurin, *Macroheterocycles*, **2021**, *14*, DOI: 10.6060/mhc200918g.

Acknowledgements – we acknowledge the financial support from the Russian Science Foundation (Grant No. 14-13-01383).

e-mail: i_mikhel@rambler.ru



СИНТЕЗ И ТЕРМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПЛЕКСА НЕОДИМА (III) С ГЕПАРИНОМ

В.М. Никольский, М.И. Скобин, М.А. Феофанова, Т.В. Крюков

Тверской государственной университет, Тверь, РФ

Активное изучение физико-химических свойств координационных соединений обусловлено их огромной ролью во многих биологических процессах и широким практическим применением в различных сферах деятельности человека. Данные тезисы являются частью обширного исследования комплексов редкоземельных элементов (РЗЭ), в частности, неодима с гепарином (биополимер H_3Nep группы глюкозаминогликанов, используемый в медицине в качестве антикоагулянта). Ранее было показано, что введение в биосистемы ионов РЗЭ может значительно повысить эффективность антикоагулянтов крови. На примере исследования комплексов гепарина с тербием установлено, что в процессе конкурентного комплексообразования ионов РЗЭ и кальция с белками, ответственными за свертывание крови, возрастает антикоагулянтная активность препарата.

Твердый комплекс $[Nd(H_2O)_3Nep]_n$ был синтезирован смешением растворов $NdCl_3$ и $\{Na_3Nep\}_n$ в эквимольных количествах, с последующим доведением объема раствора до 50 мл при оптимальном значении $pH = 4.5$, установленном по диаграмме распределения комплексных форм. Добавлением ацетона в объемном соотношении 1:2 получали гелеобразный осадок, который после промывания ацетоном отделяли центрифугированием с последующей сушкой на воздухе.

Результаты идентификации полученного комплекса гепарина с неодимом, осуществленной методом сканирующей электронной микроскопии представлены в табл. 1.

Таблица 1

Результаты элементного ЕРМА анализа

Элемент	C, %	N, %	O, %	S, %	Nd, %
Содержание	22.78	4.66	39.39	10.74	22.43
Количество атомов	12	2	16	2	1

Термический анализ показал, что процесс дегидратации комплекса неодима с гепарином начинается уже с $40^\circ C$ и продолжается вплоть до $190^\circ C$. При этом на кривой ДСК при температуре около $100^\circ C$ наблюдается минимум эндотермического эффекта, что соответствует завершению удаления внешнесферной кристаллизационной воды и переходу к удалению трех молекул внутрисферной воды.

После дегидратации при $190^\circ C$ и вплоть до $420^\circ C$ наблюдается значительная убыль массы, сопровождаемая экзотермическими пиками на кривой ДСК при $203^\circ C$ и $338^\circ C$ и связанная с разрушением гликозидной связи и углеродного скелета гепарина.

На следующем этапе термического воздействия часть образующихся летучих фракций при температуре $400-450^\circ C$ удаляется, тогда как другая часть продуктов горения соединяется с неодимом, образуя неорганические соединения, в том числе и $Nd_2(SO_4)_3$.

В ходе дальнейшего разложения (выше $600^\circ C$) деструкции подвергается и неорганический продукт $Nd_2(SO_4)_3$, образовавшийся после разрушения углеродного скелета гепарина при $300^\circ C$. При такой высокой температуре сульфат неодима трансформируется в оксисульфат неодима $Nd_2O_2SO_4$.

ПРОИЗВОДНЫЕ КЛОЗО-ДЕКАБРАТНОГО АНИОНА С ЭКЗО-ПОЛИЭДРИЧЕСКИМИ КАРБОНИЛЬНЫМИ ГРУППАМИ $[2-B_{10}H_9S(CH_2C(O)R)_2]^-$

**И.В. Новиков^c, А.С. Кубасов^a, П.С. Стародубец^b, Е.С. Турышев^a,
К.Ю. Жижин^{a,c}, Н.Т. Кузнецов^a**

^aИнститут общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова, Москва, Россия

^bРоссийский химико-технологический институт им. Д. И. Менделеева, Москва, Россия

^cРТУ МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Россия

На сегодняшний день интенсивно исследуются пути синтеза новых соединений на базе производных кластерных анионов бора и исследование их свойств. Этот класс веществ представляет собой перспективную платформу для получения перспективных агентов доставки бора в клетки злокачественных опухолей [1]. Для получения подобных соединений необходима разработка эффективных методов функционализации анионов $[B_nH_n]^{2-}$, позволяющих присоединять биологически активные группы к борному кластеру [2].

В данной работе были исследованы методы получения производных сульфанил-клозо-декаборатного аниона с экзо-полиэдрическими карбонильными группами, строение которых устанавливали с помощью различных физико-химических методов анализа, в том числе с помощью РСА монокристаллов и мультіядерной ЯМР-спектроскопии.

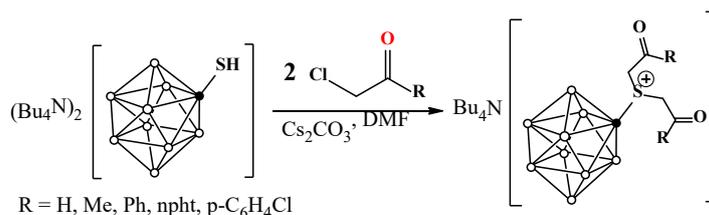


Рис 1. Схема синтеза сульфониевых производных клозо-декаборатного аниона с экзополиэдрическими заместителями, содержащими карбонильную группу.



Рис 2. Строение аниона $[2-B_{10}H_9S(p-C_6H_4Cl)_2]^-$ по данным РСА

1. M.V. Kuperman, M.Yu. Losytskyu, A.Yu. Bykov, S.M. Yarmoluk, K.Yu. Zhizhin, N.T. Kuznetsov, O.A. Varzatskii, E. Gumienna-Kontecka, V.B. Kovalska, *J. of Molecular Structure*, **2017**, V. 1141, p 75;
2. A.S. Kubasov, E.S. Turishev, A.V. Kopytin, L.K. Shpigun, K.Yu. Zhizhin, N.T. Kuznetsov. *Inorganica Chimica Acta*. **2021**, V. 514, p. 119992

Благодарности – работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации. Соглашение №075-15-2020-792, уникальный идентификатор контракта RF----190220X0031.

e-mail: ivan_novikov_2000@bk.ru



ТРИ ТИПА ДИТИОКАРБАМАТНО-ХЛОРИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ВИСМУТА(III): СТРУКТУРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ ПОЛИМЕРНЫХ И ПСЕВДОПОЛИМЕРНЫХ ЦЕПЕЙ

Е.В. Новикова, А.В. Иванов

Институт геологии и природопользования ДВО РАН, Благовещенск, РФ

Получены кристаллические дитиокарбаматно-хлоридные комплексы висмута состава $[\text{Bi}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_3\text{H}_7)_2\}_2\text{Cl}]$ (I), $[\text{Bi}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_3\text{H}_7)_2\}\text{Cl}_2]$ (II) и $[\text{Bi}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{iso-C}_3\text{H}_7)_2\}_2][\text{Bi}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{iso-C}_3\text{H}_7)_2\}\text{Cl}_3]$ (III) с соотношением $\text{Bi} : \text{Dtc} : \text{Cl} = 1:2:1 / 1:1:2 / 2:3:3$ соответственно. В обсуждаемых соединениях I/II/III за счет $m_2\text{-Cl}^-$ лигандов атомы висмута объединяются в зигзагообразные полимерные цепи (рис. 1): угол BiBiBi $140.983^\circ / 148.059^\circ / 148.084^\circ$, межатомное расстояние Bi-Bi $4.9128 \text{ \AA} / 4.0904 \text{ \AA} / 4.2999 \text{ \AA}$. Структурные различия между комплексами и состав координационных сфер комплексообразователя ($[\text{BiS}_4\text{Cl}_2]$, $[\text{BiS}_2\text{Cl}_4]$ и $[\text{BiS}_2\text{Cl}_3]$, $[\text{BiS}_5\text{Cl}_3]$) в значительной степени определяют характер связывания их структурных единиц в полимерные цепи. Комплекс I (рис. 1а) включает два $S,S\phi$ -анизобидентатно координированных Pr_2Dtc лиганда, которые образуют четырехчленные металлоциклы $[\text{BiS}_2\text{C}]$ (длина связей Bi-S лежит в диапазоне $2.6180\text{--}2.8290 \text{ \AA}$), и мостиковый атом хлора (связи Bi-Cl 2.9010 \AA и 3.1276 \AA); тогда как атом висмута в соединении II (рис. 1б) практически изобидентатно координирует один Pr_2Dtc лиганд (связи Bi-S 2.6437 \AA и 2.6323 \AA) и два $m_2\text{-Cl}^-$ лиганда (связи Bi-Cl $2.6823\text{--}3.0668 \text{ \AA}$), формируя в качестве узла связывания четырехчленный металлоцикл $[\text{Bi}-(m\text{-Cl})_2\text{-Bi}]$ в конформации «бабочка» (двугранный угол 140.51°). Ионный комплекс III (рис. 1в) включает два вида координационных сфер: в катионе $[\text{Bi}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{iso-C}_3\text{H}_7)_2\}_2]^+$ металл $S,S\phi$ -анизобидентатно координирует два неэквивалентных $\text{iso-Pr}_2\text{Dtc}$ лиганда (связи Bi-S $2.646\text{--}2.747 \text{ \AA}$); в состав аниона $[\text{Bi}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{iso-C}_3\text{H}_7)_2\}\text{Cl}_3]^-$, наряду с $\text{iso-Pr}_2\text{Dtc}$ лигандом (связи Bi-S 2.581 \AA и 2.797 \AA), входят три атома хлора (связи Bi-Cl $2.647\text{--}2.697 \text{ \AA}$). При формировании зигзагообразной псевдополимерной цепи III (рис. 1в) чередующиеся катионные и анионные структурные единицы объединяются парами вторичных связей $\text{Bi}\times\times\text{Cl}$ ($3.182\text{--}3.203 \text{ \AA}$) и $\text{Bi}\times\times\text{S}$ (3.247 \AA) с участием трех мостиковых атомов хлора и атома $m_2\text{-S}$ (в узлах связывания $[\text{Bi}-(m\text{-Cl})_2\text{-Bi}]$ и $[\text{Bi}-(m\text{-Cl,S})\text{-Bi}]$ двугранные углы составляют 130.37° и 137.39° соответственно).

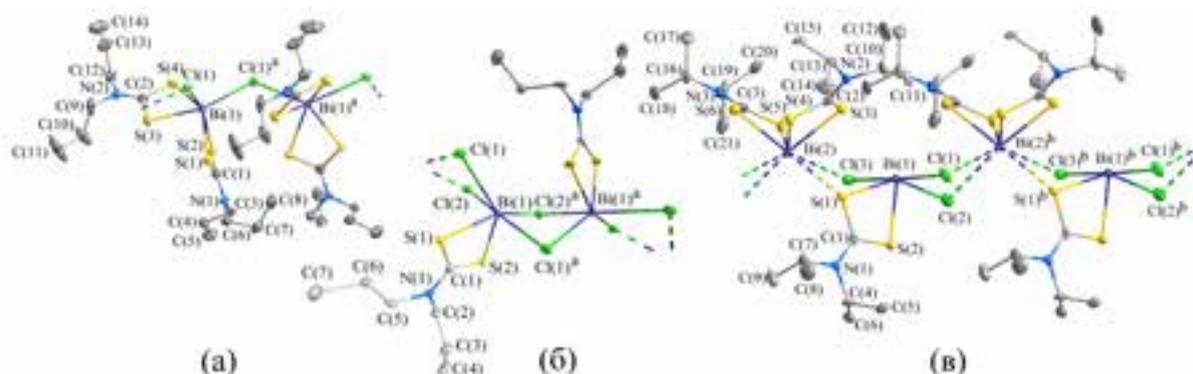


Рис. 1. Фрагменты полимерных $[\text{Bi}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_3\text{H}_7)_2\}_2\text{Cl}]_n$ (а), $[\text{Bi}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_3\text{H}_7)_2\}\text{Cl}_2]_n$ (б) и псевдополимерной $([\text{Bi}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{iso-C}_3\text{H}_7)_2\}_2][\text{Bi}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{iso-C}_3\text{H}_7)_2\}\text{Cl}_3])_n$ (в) цепей.

e-mail: elena_novikova123@mail.ru, alexander.v.ivanov@chemist.com

ГИБРИДНЫЕ ФОТОКАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ГРАФЕНА И ПОРФИРИНОВЫХ МОК

А.Г. Нугманова, М.А. Калинина

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина, Ленинский проспект, 31к4,
Москва, 119071, РФ*

Разработан новый метод синтеза новых губкообразных фотокаталитических материалов из оксида графена (ОГ) и цинковых порфириновых комплексов, мезо-тетра(4-пиридил)порфирина (ПОВМОК1/ОГ) и мезо-ди(4-пиридил)-ди(4-карбоксифенил)порфирина цинка(II) (ПОВМОК2/ОГ), упорядоченных в поверхностно-связанные металлоорганические каркасы (ПОВМОК) путем самосборки в эмульсиях Пикеринга. В отличие от других материалов порфирин/ОГ, вызывающих только окислительную фотодegradацию, эти структурированные гибриды ПОВМОК/ОГ могут также инициировать восстановление модельных органических соединений с различным размером молекул, таких как родамин 6G (Rh6G) и 1,5-дигидроксинафталин (DHN). Восстановление протекает в микропорах ПОВМОК в условиях недостатка кислорода. Размер пор ПОВМОК контролирует путь восстановления. Материал с размером пор 1,6 нм может преобразовывать как Rh6G, так и DHN, тогда как материал с порами 1,1 нм активен только в отношении небольших молекул DHN (Рис.1). Эффект соответствия размеров был подтвержден с помощью комбинации методов (рентгеновская дифракция, газовая хроматография-масс-спектрометрия, МАЛДИ-ТОФ спектроскопия, поглощение азота по БЭТ). Материалы ПОВМОК/ОГ также способны инициировать окислительную фотодеструкцию в насыщенном кислородом объемном растворе за счет генерации синглетного кислорода на порфириновых центрах. Способность этих ПОВМОК на основе порфирина с поддержкой ОГ использовать два механизма, приводящих к различным продуктам фотодеструкции, создает основу для адаптивных субстрат-селективных фотокаталитических материалов с настраиваемой пористостью.

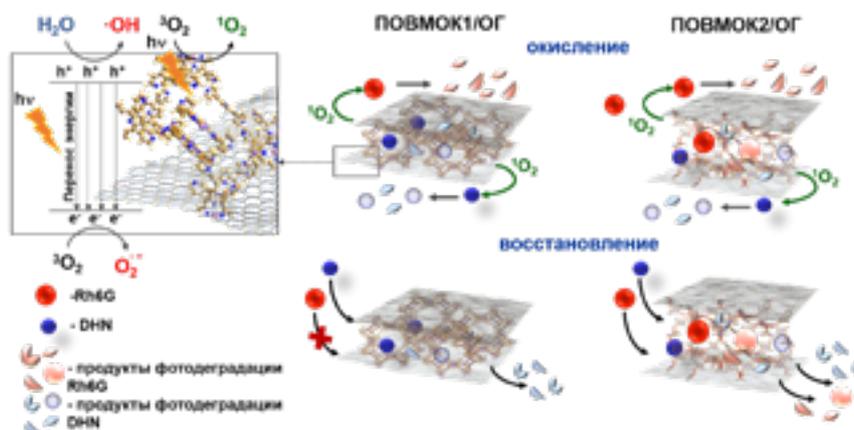


Рис. 1. Схематическая иллюстрация предложенного размер-селективного механизма фотодegradации Rh6G и DHN в присутствии ПОВМОК1/ОГ и ПОВМОК2/ОГ в аэробных и анаэробных условиях.

Благодарности – работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований №18-29-04026_мк и Министерства науки и высшего образования РФ. Аналитические измерения проводились на оборудовании ЦКП ФМИ ИПХЭ РАН и ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

e-mail: nugmanovaalsy@gmail.com, kalinina@phyche.ac.ru



STUDY THE STRUCTURE OF A COMPLEX COMPOUND

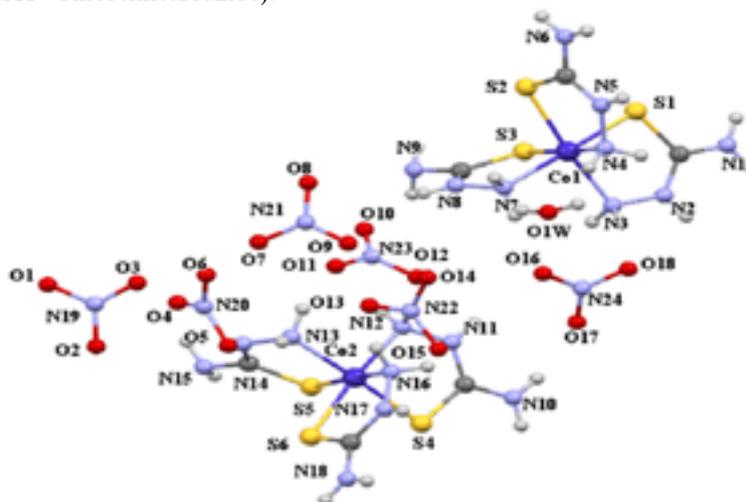
$2[\text{Co}(\text{TSK})_3] \cdot [6(\text{NO}_3)] \cdot [\text{H}_2\text{O}]$

G.A. Nuralieva^a, O.T. Umirzokova^a, A.B. Ibragimov

^a National University of Uzbekistan named after Mirza Ulugbek, Tashkent

^b Institute of General and Inorganic Chemistry of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan

In this study, a complex compound with the $\text{Co}(\text{NO}_3)_3$ salt TSK was synthesized. The main part of the obtained complex compound consists of two positively charged cation complexes $[\text{Co}(\text{TSK})_3]^{2+}$, $(\text{NO}_3)^-$ anions and water molecules. The complex compound is represented by the formula $2[\text{Co}(\text{TSK})_3] \cdot [6(\text{NO}_3)] \cdot [\text{H}_2\text{O}]$, which has the gross formula $\text{Co}_2\text{S}_6\text{N}_{24}\text{O}_{19}\text{H}_{32}\text{C}_6$ with a molecular mass of 1053.77 (TSK - Thiosemicarbazide).



Figure

The complex is crystallized in the monoclinic P21 spatial group. In the crystallographic independent part of its elementary cell there are 2 complex molecules or cations $[\text{Co}(\text{TSK})_3]^{2+}$, $6(\text{NO}_3)^-$ anions and 1 water molecule. Three ligand molecules are bonded to the Co ions by nitrogen and sulfur atoms. Because 6 donor atoms are coordinated to the metal ion, its polyhedron is octahedral. However, the polyhedron is a distorted octahedron because the bond lengths and angles of the Co ion deviate from ideal values. The metal cation coordinates 2 nitrogen, 1 carbon and 1 sulfur atoms to close the 5-membered ring. In the ring envelope conformation - in which the sulfur atom deviates from the plane of the remaining 4 atoms (Figure 1.). There are 6 anions in the outer sphere to compensate for the positive charges of Co ions. This means that the complex is crystallized in the form of a cation-anion complex or a salt [1].

[1] G. G. Sadikov, A. S. Antsyshkina, T. V. Koksharova. *Crystallography Reports*, **2012**, Vol. 57, No. 4, 528–540.

e-mail: nuralieva.guzal@mail.ru



КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ Cu(II) С МОНО-6-О-НИКОТИНОИЛ-В-ЦД И МОНО-6-О- МЕРКАПТОНИКОТИНОИЛ-В-ЦД

М.В. Папежук, А.В. Чемоданова, В.А. Волынкин, В.Т. Панюшкин

Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия

Циклодекстрины (β -ЦД) циклические олигосахариды, состоящие из разного количества (α , β и γ) единиц глюкопиранозы, соединенных 1,4-гликозидными связями. В своей гидрофобной полости они могут удерживать различные молекулы и формировать комплексы включения по типу гость-хозяин. Циклодекстрины находят широкое применение, в частности в фармацевтической промышленности, так как они способны выполнять функцию транспорта и хранения активного вещества, а также позволяют изменять в желаемую сторону свойства активных компонентов.

В своей нативной форме β -циклодекстрин не является идеальным носителем лекарственного средства. Такие его свойства, как низкая растворимость в воде, предотвращают его использование в качестве вспомогательного компонента во внутривенных препаратах. Функционализация циклодекстринов позволяет в значительной мере повысить растворимость соединений и устойчивость образуемых комплексов включения, само производное β -ЦД может выступать в качестве биологически активного вещества, функциональные группы могут также служить дополнительным центром координации с ионами металлов, что открывает перспективу использования производных β -ЦД в координационной химии.

Синтезированы комплексные соединения Cu(II) с моно-6-О-никотиноил- β -циклодекстрином и моно-6-О-меркаптоникиноил- β -циклодекстрином. По данным ИК, ЭПР и ЯМР ^1H , ^{13}C спектров установлено, что координация в комплексных соединениях Cu(II) с моно-6-О-никотиноил- β -циклодекстрином и моно-6-О-меркаптоникиноил- β -циклодекстрином осуществляется через атом азота пиридинового кольца и карбонильную группу.

Благодарности – работа выполнена на оборудовании НОЦ «Диагностика структуры и свойств наноматериалов» ЦКП ФГБОУ ВО «Кубанского государственного университета» при поддержке Министерства науки и образования РФ (проект государственного задания FZEN-2020-0022)

e-mail: marina-marina322@mail.ru, nastya.chemodanova.98@mail.ru, vva@chem.kubsu.ru.



СМЕШАННОЛИГАНДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ СЕРЕБРА (I) С 2-АМИНО-1-МЕТИЛБЕНЗИМИДАЗОМ И ДИИЗОПРОПИЛДИТИОФОСФОРНОЙ КИСЛОТОЙ

О.Т. Пардаев^a, Ш.Ш. Даминова^{a,b}, З.Ч. Кадирова^b

^aНациональный университет Узбекистана им. М.Улугбека, Ташкент, Узбекистан

^bГП «Узбекско-японский молодёжный центр инноваций» Ташкент, Узбекистан

Координационные соединения диалкилдитиофосфатов d-металлов с азотсодержащими гетероциклическими соединениями описаны в многочисленных работах [1], однако, к началу наших исследований не имелись данные по смешаннолигандным координационным соединениям серебра, содержащим производные 2-аминобензимидазола.

Целью данной работы является синтез, изучение свойств и структуры координационных соединений диизопротилдифосфата серебра (I) $[\text{Ag}((\text{iC}_3\text{H}_7\text{O})_2\text{PS}_2)]$ с 2-амино-1-метилбензимидазолом (МAB).

Внутрикомплексные соединения $[\text{Ag}((\text{iC}_3\text{H}_7\text{O})_2\text{PS}_2)]$ были получены реакцией обменного разложения между $(\text{iC}_3\text{H}_7\text{O})_2\text{PS}_2\text{K}$ и солью нитрата серебра в водном растворе. Синтез разнолигандного соединения диизопротилдифосфата серебра (I) с МAB проводили в этанольном растворе путем присоединения гетероцикла к хелату. Выпавшие кристаллы отфильтровывали с отсасыванием, промывали этанолом, высушивали на воздухе. Полученные белые игольчатые кристаллы устойчивы при хранении, растворимы в бензоле, CHCl_3 , CCl_4 , ацетоне, мало растворимы в спирте, не растворимы в воде.

Состав определяли с помощью элементного анализа, структуру устанавливали на основании данных ИК-спектроскопии.

Данные ИК-спектроскопического исследования смешаннолигандных комплексов металлов свидетельствуют об образовании связи между комплексами диалкилдитиофосфатов и МAB, при этом наблюдается смещение полос поглощения групп C=N, N-H и P=S, P-S-, а также уширение и расщепление этих сигналов в спектрах. В ИК-спектрах смешаннолигандных комплексов серебра полоса $\nu\text{P}=\text{S}$ по сравнению с полосой $\nu\text{P}=\text{S}$ для исходных комплексов диалкилдитиофосфатов серебра смещена на $35\text{-}25\text{ см}^{-1}$ и находится при 680 и 672 см^{-1} . Также в области $\nu\text{P}-\text{S}$ наблюдается: смещение полосы $\nu\text{P}-\text{S}$ на $23\text{-}30\text{ см}^{-1}$ в сторону более высоких частот, что подтверждает участие этой группы при координации. В спектре смешаннолигандных комплексов серебра появляются полосы $3452\text{-}3309\text{ см}^{-1}$ (νNH), $1650\text{-}1660\text{ см}^{-1}$ (δNH), 1546 см^{-1} ($\nu\text{C}=\text{N}$), которые указывают на вхождение гетероцикла (МAB) в структуру комплекса.

[1] S. S. Daminova, Z. C. Kadirova, K. T. Sharipov, S. A. Talipov and M. Hojamberdiev, *Polyhedron*, **2020**, *184*, 114568.

Благодарности – Работа была выполнена при поддержке фонда MIRAI, JICA

e-mail: daminova_sh@mail.ru



ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ КАТИОНОВ МЕДИ(II) И ЖЕЛЕЗА(III) С ГИДРОКСИЭТИЛИ МИНОДИМЕТИЛФОСФОНОВОЙ КИСЛОТОЙ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

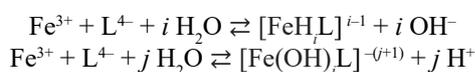
Н.Б. Перевощикова, И.И. Панфилова

ФГБОУ ВО «Удмуртский государственный университет», Ижевск, РФ

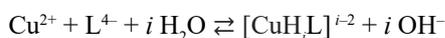
Спектрофотометрическим методом изучено взаимодействие железа(III) и меди(II) с гидроксиэтилиминодиметилфосфоновой кислотой (ГЭИДФ, H_4L). В системе железо(III) – ГЭИДФ обнаружены комплексные частицы состава $[FeH_3L]^{2+}$, $[FeH_2L]^+$, $[FeHL]$, $[FeL]^-$, $[FeOHL]^{2-}$, $[Fe(OH)_2L]^{3-}$, логарифмы констант устойчивости которых соответственно равны: $29,29 \pm 0,01$, $27,88 \pm 0,01$, $25,04 \pm 0,02$, $20,22 \pm 0,02$, $25,86 \pm 0,02$, $29,98 \pm 0,02$. Эксперимент и расчет констант проводился при следующих условиях: $I(NaCl) = 0,1$ и $t = (20 \pm 2)^\circ C$.

В системе медь(II) – ГЭИДФ обнаружены комплексные частицы $[CuH_2L]$, $[CuHL]^-$, $[CuL]^{2-}$. Логарифмы констант устойчивости комплексов данного состава, рассчитанные при указанных выше условиях, равны соответственно: $23,96 \pm 0,01$, $20,34 \pm 0,02$, $15,02 \pm 0,01$.

В системе Fe(III) – ГЭИДФ наблюдается образование комплексных частиц мольного состава 1:1, вплоть до пятикратного избытка лиганда по отношению к ионам металла. Формирование частицы $[FeH_3L]^{2+}$ достигается только в сильнокислой области при условии избытке лиганда, по мере увеличения pH происходит ее депротонирование с образованием комплексного иона $[FeH_2L]^+$, который существует до $pH \gg 3,5$. В диапазоне $3,5 < pH < 4,5$ происходит дальнейшее депротонирование комплексоната и образование моноокислого комплекса $[FeHL]$, выход которого не превышает 70%. При $pH > 4,5$ происходит формирование среднего комплекса $[FeL]^-$. В области значений $4,5 < pH < 6,0$ образуются частицы $[FeOHL]^{2-}$ и $[Fe(OH)_2L]^{3-}$. Дальнейшее увеличение pH приводит к формированию нерастворимого соединения $Fe(OH)_3$. Процессы комплексообразования образующихся комплексов в системе Fe(III) – ГЭИДФ можно представить следующим образом:



В системе Cu^{2+} – ГЭИДФ образуются комплексные частицы с соотношением металл : комплексон = 1 : 1. До $pH \approx 2,0$ в системе Cu^{2+} находится преимущественно в виде гидратированного иона. При уменьшении кислотности раствора в диапазоне $2,0 < pH < 4,0$ формируется дипротонированный комплекс $[CuH_2L]$ ($\alpha = 97\%$). При $pH \sim 4,5$ в растворе преобладает моноокислый комплекс $[CuHL]^-$, доля которого не превышает 65%. В области значений $5,0 < pH < 8,0$ происходит депротонирование комплексоната и формирование среднего комплекса $[CuL]^{2-}$, максимальный выход которого достигается при $pH \sim 8,0$. Дальнейшее увеличение pH приводит к формированию гидроксокомплекса $Cu(OH)_3^-$. Процессы комплексообразования в системе Cu^{2+} – ГЭИДФ могут быть представлены следующим уравнением:



e-mail: pnbi@mail.ru, panfilovainna99@mail.ru



DFT МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИКИ ОБРАЗОВАНИЯ ХЛОРИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ Pd(II), Pt(II), Au(III)

А.И. Петров, М.А. Лутошкин, В.А. Ионин

ФИЦ КНЦ СО РАН (ИХХТ СО РАН), РФ

Понимание состава ионов металлов в водном растворе является основой для прогнозирования и контроля поведения ионов металлов в биологических системах, окружающей среде, аналитической химии, гидрометаллургии и других промышленных процессах. Это понимание также обеспечивает важную основу для рационального дизайна лигандов с повышенным сродством к ионам металлов и селективностью. Часто трудно определить, какая химическая форма комплекса преобладает в растворе и в этих случаях моделирование термодинамики комплексообразования позволяет детализировать систему. Моделирование процессов комплексообразования может существенно упрощать процесс разработки новых реагентов для аффинажа.

Наиболее важной экспериментальной величиной, описывающей термодинамику связывания иона металла с различными (не) органическими лигандами или биомолекулами, является константа устойчивости (K) комплекса. DFT моделирование термодинамики комплексообразования дает достаточно хорошее согласование с экспериментальными данными для взаимодействия/образования катионных и нейтральных комплексов. Однако расчеты для анионных комплексов практически не представлены в литературе. Это связано с тем, что для расчета таких систем необходимо учитывать как неспецифическую сольватацию, так и специфическую, а также использовать базисные наборы с диффузионными функциями.

Нами выбраны хлоридные комплексы d^8 металлов: $[PdCl_4]^{2-}$, $[PtCl_4]^{2-}$, $[AuCl_4]^-$, которые хорошо изучены, представляют практический интерес и, с другой стороны, являются сложными объектами для квантовохимического моделирования термодинамики комплексообразования. В расчетах использовался стандартный термодинамический цикл: комплексообразование в вакууме и сольватация/десольватация исходного состояния и полученных комплексов.

Применение только SMD сольватационной модели приводит к ошибке в расчете значения константы равновесия для реакции: $[M(H_2O)]^{n+} + 4Cl^- = [MCl_4]^{n-} + 4H_2O$ более чем на 40 порядков относительно литературных данных. Нами было проанализировано около 50 вариантов сольватационных схем с учетом специфической сольватации всех участвующих в реакции химических форм: $[M(H_2O)]^{n+} \cdot mH_2O + 4Cl^- \cdot kH_2O = [MCl_4]^{n-} \cdot jH_2O + iH_2O$. Установлено, что выбранные системы наиболее корректно описывает модель: $[Pd(H_2O)_4]^{2+} \cdot 14H_2O + 4Cl^- \cdot H_2O = [PdCl_4]^{2-} \cdot 14H_2O + 4(H_2O)_2$. Она позволяет добиться точности воспроизведения 1 логарифмической единицы для Pd(II) и Pt(II) комплексов, а для Au(III) на уровне 4 логарифмических единиц. Таким образом учитывая специфическую и не специфическую сольватации возможно достаточно точно рассчитать устойчивость анионных комплексов в растворах. Мы можем рекомендовать схему расчета термодинамики образования хлоридных d^8 -комплексов: оптимизация геометрических параметров на уровне DFT/PBE0-D3/Def2-SVP/SMD и расчет энергетических параметров на уровне DFT/PBE0-D3/Def2-TZVPD/SMD.

Благодарности – исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ, Правительства Красноярского края и Красноярского краевого фонда науки в рамках научного проекта № 20-43-243003.

e-mail: sfupetrov@mai.com

НОВЫЕ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫЕ ПИРАЗИНОПОРФИРИНЫ КАК ОСНОВА ГИБРИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Д.А. Поливановская^а, К.П. Бирин^а, И.А. Абдулаева^а,
Ю.Г. Горбунова^{а,б}, А.Ю. Цивадзе^{а,б}

^аИнститут физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина, Москва, Россия

^бИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, Москва, Россия

Гибридные материалы на основе порфиринов привлекают всё большее внимание ввиду их возможного применения в фотокатализе, разработке материалов для нелинейной оптики, ФДТ и других областях науки. Для иммобилизации порфиринов на поверхности инертных подложек необходимо введение различных якорных групп на периферию молекулы. В свою очередь, пиазин-аннелированные порфирины являются удобной платформой для решения этой задачи [1, 2]. В данной работе в качестве функциональных якорных групп были выбраны фосфонатные и карбоксилатные заместители. Были разработаны подходы к получению целевых порфиринов, а также комплексов Ni(II), Zn(II) и In(III) (Схема 1).

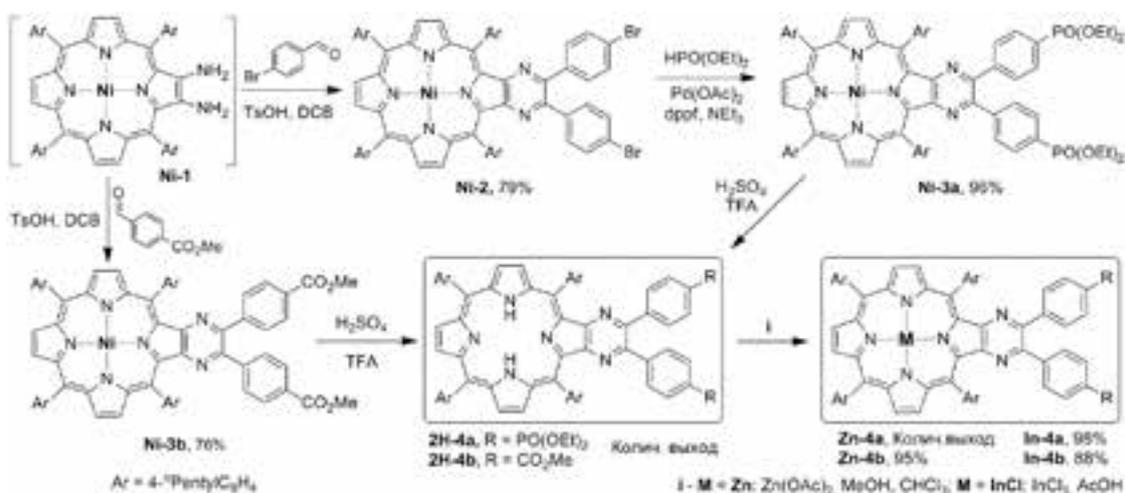


Схема 1

Показано, что получение карбокси-замещенного производного **Ni-3b** возможно при использовании в конденсации соответствующего замещенного альдегида, однако введение фосфонатного фрагмента предполагает фосфорилирование бром-замещенного предшественника **Ni-2**. В результате последующих реакций деметаллирования и металлирования с целью получения фото – и каталитически активных соединений были синтезированы новые свободные пиазин-аннелированные порфирины **2H-4a,b**, а также их металлокомплексы **Zn-4a,b** и **In-4a,b**.

На примере реакции фотоокисления тиаоанизола было показано, что полученные порфирины **2H-4a**, **Zn-4a** и **In-4a** обладают высокой фотокаталитической активностью, причем металлокомплексы порфиринов проявляют большую активность по сравнению со свободным порфирином. Выбранные якорные группы позволят в дальнейшем осуществить иммобилизацию полученных порфиринов на поверхность Zr(IV)-МОКП [3] для получения новых гибридных гетерогенных фотокатализаторов.

[1] Abdulaeva I. A. et al. *Coord. Chem. Rev.* **2020**, 407, 213108.

[2] Abdulaeva I. A. et al. *RSC Advances.* **2020**, 10, 69, 42388–42399.

[3] Birin, K. P., et al. *Rus. J. Inorg. Chem.* **2021**, 66, 2, 193-201.

e-mail: dpolivanovskaya@mail.ru

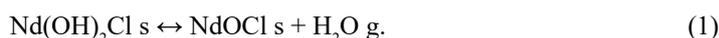


THERMODYNAMIC ANALYSIS OF NEODYMIUM HYDROXICHLORIDE FORMATION AND THERMAL DECOMPOSITION

O.G. Polyachenok, E.N. Dudkina, A.A. Iorbalidi, L.D. Polyachenok

Belarusian State University of Food and Chemical Technologies, Mogilev, Belarus

Rare earth (RE) hydroxychlorides may be considered to be the intermediate products on synthesis of their anhydrous chlorides through dehydration of the highest hydrates obtained from water solutions. Thus they are very important for chemistry and technology of RE metals. On heating of LnCl_3 hydrates a complex system is formed that includes several solid phases and a gas phase containing water vapour and hydrogen chloride at different pressures. In order to understand the chemical processes in such a complex system, the method of chemical thermodynamics can be effectively used, but this requires sufficiently reliable thermodynamic information about all the components of this system. We'll discuss this problem on the example of Nd, one of the most practically used RE metals. Basing on the thermodynamic analysis of some Ce subgroup RE hydroxychlorides synthesis (back reaction 1 with liquid water) it may be concluded that the values of $\Delta_f H^\circ_{298}$ given for them in the reference book [1], contain a systematic error not less than 30-40 kJ/mole. The results for these RE obtained by solution calorimetry in [2] give in this case a negative value of ΔG°_{298} and thus confirm the reality of such synthesis. In work [3] a detailed study of formation and decomposition of the chloride hydrates and hydroxychloride of Nd is presented based on the DTA and DSC data for reaction (1) in the atmosphere of Ar:



However the heat of this reaction found in [3] ($\Delta H^\circ_{649} = 98.3$ kJ/mol) and recalculated by us to the standard temperature ($\Delta H^\circ_{298} = 101$ kJ/mol) differs significantly from the value calculated according the data of [2] ($\Delta H^\circ_{298} = 82 \pm 7$ kJ/mol). Both works [2, 3] were carried out very carefully and professionally. Therefore in order to explain the observed difference in the heat of reaction (1) (19 ± 8 kJ/mol) we put forward a hypothesis, that there are 2 different forms of $\text{Nd(OH)}_2\text{Cl}$ – less stable β form which changes into a more stable α form on heating to a temperature of a substantial decomposition by reaction (1), which facilitates this transformation through the formation of vacancies at the volatilization of water molecules. Such explanation is quite confirmed by the tensimetric data given in [2]. In this case the measured in [3] heat involves not only the endothermic effect of reaction (1), but also some part of the exothermic effect of $\beta \rightarrow \alpha$ transformation. Of course, this question still requires additional research. But so far, for the thermodynamic description of chemical reactions with the participation of this substance at relatively low temperatures (perhaps lower than 500 K), it is possible to use the results of works [2, 4, 5] and the approximate thermodynamic values for reaction (1) and for $\text{Nd(OH)}_2\text{Cl}$: $\Delta_f H^\circ_{298}(1) = 82$ kJ \pm 7 kJ/mol; $\Delta_f S^\circ_{298}(1) = 146,8 \pm 4$ J/mol \cdot K [5]; $\Delta_f C_p^\circ(1) = -7,3 \pm 3$ J/mol \cdot K [5]; $\Delta_f H^\circ_{298} = -1335,1 \pm 3$ kJ/mol, $S^\circ_{298} = 121.8 \pm 10$ J/mol \cdot K.

[1] V.P. Glushko (Ed.) Thermal Constants of Substances, **1978**, 8, VINITI, Moscow, (in Russian).

[2] V. P. Glybin Diss. Abstract **1973**, phys. chem., BSU, Minsk.

[3] G. J. Kipouros, R. A. Sharma *J. Less-Common Metals*, **1990**, 160, 85-99.

[4] O.G. Polyachenok et. al. 27th International Chugaev Conference on Coordination Chemistry. Book of abstracts **2017**, 304.

[5] O.G. Polyachenok, L.D Polyachenok. *Vesnik MGU* **2001**, N2-3, Mogilev, .126-132.

e-mail: polog3612@mail.ru



СОЗДАНИЕ НОВОГО КЛАССА КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ ДЛЯ НЕФТЕПЕРЕРАБАТЫВАЮЩЕЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ НА ОСНОВЕ ТЕТРАГАЛОГЕНИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ МЕДИ(II) И КОБАЛЬТА(II)

А.Н. Проценко^{a,b}, О.Г. Шакирова^{a,b}

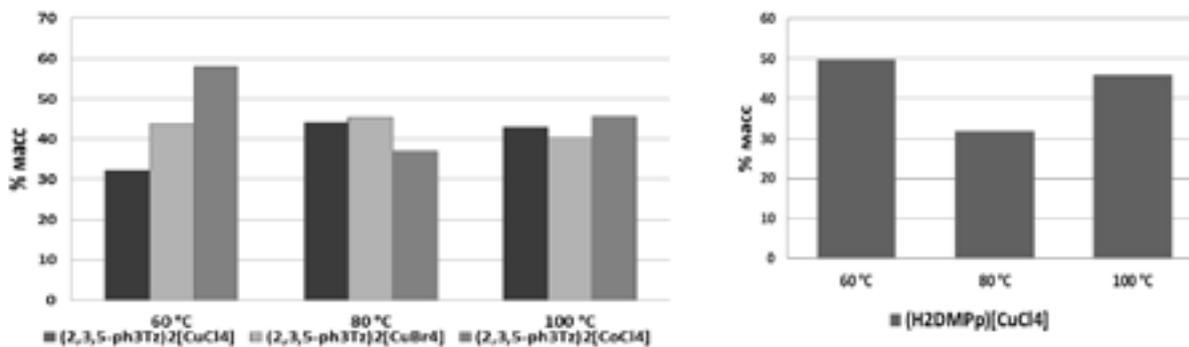
^aКомсомольский-на-Амуре государственный университет, Комсомольск-на-Амуре, РФ

^bИнститут неорганической химии им. Николаева СО РАН

Несмотря на огромное количество известных катализаторов в нефтеперерабатывающей промышленности, современное производство нуждается в новых высокоэффективных и более экологически приемлемых катализаторах, каталитических средах и растворителях. За последние несколько лет в химии нефти большой интерес в качестве новых каталитических систем вызывают комплексы переходных 3d-металлов с азотсодержащими катионами состава $(HL)_n[MHal_4]$.

Тетрагалогенидные комплексы меди(II) и кобальта(II) с хлоридом 2,3,5-трифенилтетразолия состава $(2,3,5-ph_3Tz)_2[MCl_4]$ [1] показывают высокую каталитическую активность в совместном низкотемпературном процессе изомеризации и дегидроциклизации н-гептана. Основными продуктами являются 2(3)-метилгексан, 2,3-диметилциклопентан, метилциклогексан. На диаграмме приведен суммарный выход продуктов конверсии н-гептана в присутствии различных комплексов в зависимости от температуры при времени реакции 2 часа. Максимальный выход продуктов для комплекса тетрахлоорокупрата(II) наблюдается при 80 °С, для тетрахлоорокобальтата(II) – при 60 °С.

В комплексе меди(II) на основе транс-2,5-диметилпиперазина $(H_2DMPpz)[CuCl_4]$ [2] каталитические свойства при тех же условиях более ярко выражены при 60 °С, суммарный выход продуктов конверсии н-гептана составил 50 %.



[1] А.Н. Проценко, О.Г. Шакирова. *Вестник Кузбасского государственного технического университета*, 2017, 1, 116-120.

[2] A.N. Protsenko, V.V. Garifova, O.G. Shakirova. *Current Problems and Ways of Industry Development: Equipment and Technologie*, 2021, 200, 265-275.

Благодарности – исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-63-46026).

e-mail: Protsenko.chem@gmail.com



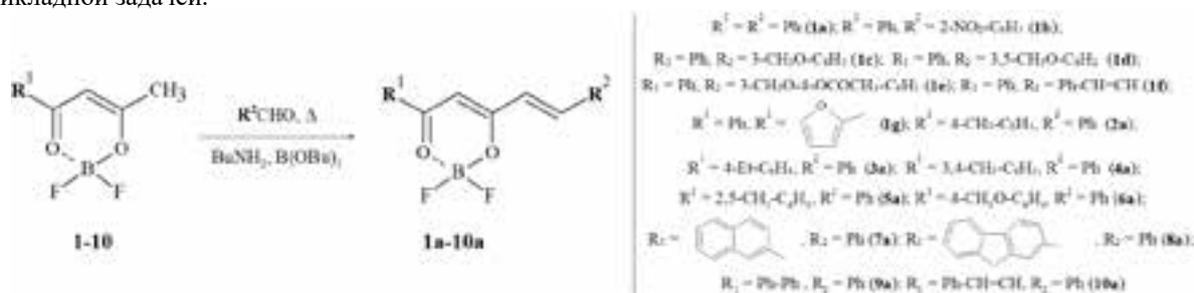
СИНТЕЗ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КУРКУМИНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ ДИФТОРИДА БОРА

З.Н. Пузырьков^{a,b}, Е.В. Федоренко^b, И.В. Свистунова^a

^aДальневосточный федеральный университет, Владивосток, РФ

^bИнститут химии ДВО РАН, Владивосток, РФ

Полиметиновые и метиновые красители на основе β-дикетонатов дифторида бора известны как интенсивно окрашенные и флуоресцирующие вещества, интерес к которым в последнее время возрос из-за их практической ценности, в первую очередь как длинноволновых люминофоров и объектов для нелинейной оптики. Борные комплексы куркуминовых структур относятся к полиметиновым красителям. Куркумин представляет природное полифенольное соединение, демонстрирующее широкий спектр фармакологической активности [1]. Таким образом, получение устойчивых красителей на основе β-дикетонатов дифторида бора и систематическое исследование их физико-химических свойств является актуальной научной и прикладной задачей.



В данной работе нами был получен ряд 1-арил(гетарил)-5-арил(гетарил)пента-2,4-диен-1,3-дионатов дифторида бора (**1a-10a**) альдольной конденсацией различных альдегидов с аренолацетонатами дифторида бора (**1-10**). Выход полученных соединений колеблется от 11 до 91%.

В ряду полученных соединений **1a-10a** исследованы спектрально-люминесцентные свойства разбавленных растворов. Для **6a-10a** спектры поглощения и люминесценции смещены в красную область относительно **1a-5a** из-за протяженной π-системы. Для изомерных соединений, отличающихся только положением метильных заместителей в фенильном кольце (**4a, 5a**) положение максимума спектра поглощения различается на 20 нм, что значительно при одинаковой π-системе молекулы вследствие не плоского строения орто-изомера. При введении σ-акцепторных заместителей (ацетильная группа) происходит гипсохромное смещение максимумов спектров поглощения (**1e**) так как ослабляется перенос электронной плотности с фенильного заместителя и на хелатный цикл.

[1] T. Esatbeyoglu, P. Huebbe, I. M. Ernst, D. Chin, A.E. Wagner, G. Rimbach. *Angew Chem Int Ed Engl.* **2012**, *51*, № 22, 5308-5332.

Благодарности – работа выполнена при поддержке Российского Фонда Фундаментальных исследований, проект № 19-03-00409

e-mail: puzyrkov.zn@dvfu.ru

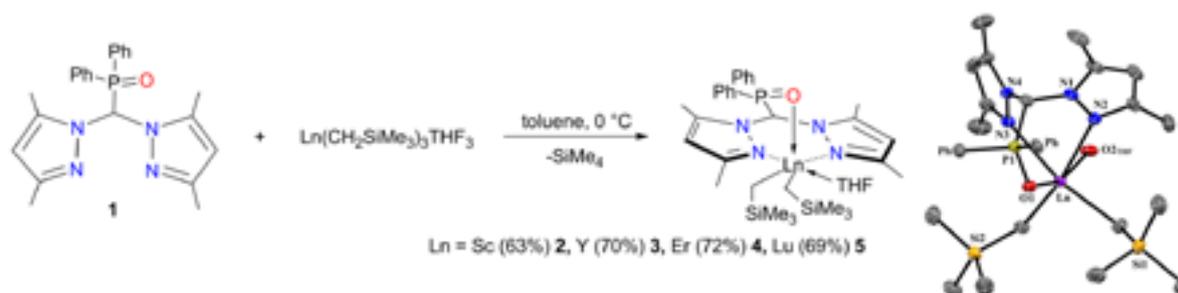
NEW BIS(ALKYL) RARE-EARTH-METAL COMPLEXES SUPPORTED BY OXOPHOSPHINE HETEROSCORPIONATE LIGAND: SYNTHESIS, STRUCTURE AND CATALYTIC ACTIVITY IN α -OLEFINS AND ISOPRENE POLYMERIZATION

N.Yu. Rad'kova^a, A.A. Trifonov^{a,b}

^aG. A. Razuvaev Institute of Organometallic Chemistry of Russian Academy of Sciences, Tropinina str. 49, 603950 Nizhny Novgorod, RUSSIA

^bA. N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of Russian Academy of Sciences, Vavilova str.28, 119991 Moscow, RUSSIA

The potentially tridentate bispyrazolylmethanide ligand containing a $\text{Ph}_2\text{P}=\text{O}$ group at the methanide carbon atom $\text{PzI}^{\text{Me}_2}_2\text{CHP}(\text{O})\text{Ph}_2$ (**1**) was synthesized using previously published methods [1]. The reactions of $\text{PzI}^{\text{Me}_2}_2\text{CHP}(\text{O})\text{Ph}_2$ (**1**) with $\text{Ln}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{THF})_2$ ($\text{Ln} = \text{Sc}, \text{Y}, \text{Er}, \text{Lu}$) in toluene afford bis(alkyl) complexes $[\text{PzI}^{\text{Me}_2}_2\text{CP}(\text{O})\text{Ph}_2]\text{Ln}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\text{THF}$ ($\text{Ln} = \text{Sc}$ (**2**), Y (**3**), Er (**4**), Lu (**5**)) in 63 (**2**), 70 (**3**), 72 (**4**) and 69 (**5**) % yields (Scheme 1).



Scheme 1. The synthesis of bis(alkyl) complexes **2–5**.

Complexes **2–5** are moisture- and air-sensitive but stable at room temperature under nitrogen atmosphere. The molecular structures of **2–5** in solid states were defined by single crystal X-ray diffraction analysis. The metal ion is capped by the tridentate NNO ligand in a κ^3 -coordination fashion without direct bond linkage to the apical carbanion and coordinated to one solvated THF and two alkyl groups, adopting a distorted tetragonal bipyramidal geometry. Therefore, the formal coordination number of the rare-earth ion in the bis(alkyl) complexes **2–5** is six. A series of bis(alkyl) complexes **2–5** were evaluated as precatalysts for α -olefins and isoprene polymerization. The ternary systems **2–5**/Borate/ AliBu_3 (borate = $[\text{PhNHMe}_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$, $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$) proved to be catalytically active in the polymerization of 1-nonene under very mild conditions. Within 2 hours at ambient temperature, high to quantitative yields of polynonene and isotacticities up to 77% can be achieved. The obtained polymer samples are characterized by monomodal molecular weight distribution with $M_n = 3.7\text{--}13.7 \times 10^3$ with a low polydispersity index of 1.8–2.5. The ternary systems **2–5**/Borate/ AliBu_3 demonstrated high activity in the polymerization of isoprene and provides complete conversion of up to 10000 isoprene equivalents at room temperature in 12 hours. All polymer samples are predominantly *cis*-1,4-addition products (up to 97.1%).

[1] S. Krieck, A. Koch, K. Hinze, C. Müller, J. Lange, H. Görls and M. Westerhausen, *European Journal of Inorganic Chemistry*, **2016**, 2332–2348.

Acknowledgments - this work was supported by the Russian Science Foundation (Project No 20-73-10037)

e-mail: udilova.n@mail.ru



EFFECT OF NON-COVALENT INTRAMOLECULAR INTERACTIONS ON STABILITY OF THE $(C_6H_5)_3EB(C_6F_5)_3$ LEWIS PAIRS (E = P, As, Sb)

E.A. Rychagova^a, S.Y. Ketkov^a, R. Kather^b, and J. Beckmann^b

^aG.A. Razuvaev Institute of Organometallic Chemistry RAS, Nizhny Novgorod, RUSSIA

^bInstitut für Anorganische Chemie und Kristallographie, Universität Bremen, Bremen, GERMANY

Lewis pair complexes bearing a BR_3 acid and a R'_3E base (E = P, As, Sb; R, R' – organic ligands) play key roles in modern chemistry and technology, their properties being strongly relevant to catalysis and material science. The donor-acceptor complexes $Ph_3EB(C_6F_5)_3$ attract special interest due to the elongated E-B bonds that shift the molecular parameters towards those of frustrated Lewis pairs. In depth theoretical and experimental studies of the $Ph_3EB(C_6F_5)_3$ systems presented in this work new features of the pnictogen influence on the intramolecular interactions in these molecules have been revealed. Our investigation demonstrates that both Ph and C_6F_5 groups are involved into the specific pnictogen effects on bonding in these Lewis pairs. On the one hand, a mutual repulsion between bulky substituents results in the elongation of the E-B bond compared to that in the complexes bearing alkylpnictogens or boron halides. On the other hand, non-covalent interactions (NCIs) appear to provide significant contributions to the attractive forces between the Ph_3E and $B(C_6F_5)_3$ fragments which stabilize the Lewis pairs. The X-ray structure of $Ph_3AsB(C_6F_5)_3$ has been obtained for the first time in this work. Analyses of molecular geometries, orbitals, dissociation energies and electron density distributions reveal crucial influence of NCIs on the $Ph_3EB(C_6F_5)_3$ stability.

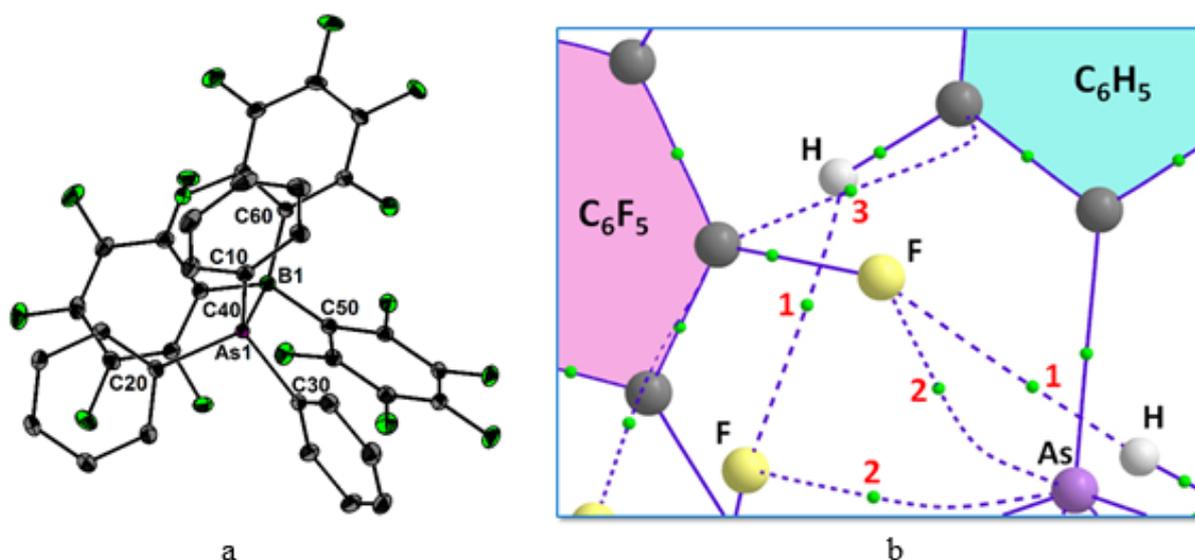


Fig. Experimental molecular structure of $Ph_3AsB(C_6F_5)_3$ (a) and a fragment of the $Ph_3AsB(C_6F_5)_3$ molecular graph visualizing non-covalent interactions $F \cdots H$ (1), $F \cdots As$ (2) and $C(Ph) \cdots C(C_6F_5)$ (3), the bonding critical points being shown in green (b).

Acknowledgements - this work was supported by the Russian Foundation for Basic Research (project 19-03-00755).

e-mail: alesch2003@mail.ru

СИНТЕЗ КАТИОННЫХ ПОРФИРИНОВ И ИХ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ С ТЕРМИНАЛЬНЫМИ ЗАРЯЖЕННЫМИ ГРУППИРОВКАМИ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В АНТИМИКРОБНОЙ ФОТОДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕРАПИИ

И.О. Савельева, А.Ю. Усанёв, К.С. Завельская, К.А. Жданова, Н.А. Брагина

МИРЭА-Российский технологический университет, Москва, РФ

В последние годы возрос интерес к антимикробной фотодинамической терапии (АФДТ) из-за появления механизмов резистентности к антибиотикам патогенных микроорганизмов. АФДТ основана на цитотоксическом действии активных форм кислорода (АФК), генерируемых при возбуждении светом фотоактивного вещества – фотосенсибилизатора (ФС). Объектом широких исследований для применения в качестве фотосенсибилизирующих агентов являются представители класса порфиринов, а именно катионные производные, способные благодаря своей положительно заряженной структуре к активному взаимодействию с отрицательно заряженными биомолекулами, являющимися компонентами клеток патогенов [1].

В качестве потенциальных ФС для АФДТ был синтезирован ряд катионных свободно основных мезо-арилпорфиринов и их комплексов с Zn(II) с различным числом азотсодержащих гетероциклических групп на периферии порфиринового макроцикла. Синтез включал в себя конденсацию пиррола с замещенными бензальдегидами согласно методу Линдсея [2], встраивание катиона Zn²⁺ для получения металлокомплексов и последующую модификацию терминальных участков заместителей. Полученные соединения были охарактеризованы данными УФ- и мультитядерной ЯМР-спектроскопии, хромато-масс-спектрометрии. В настоящее время проводятся исследования фотофизических, фотохимических и антимикробных свойств полученных соединений.

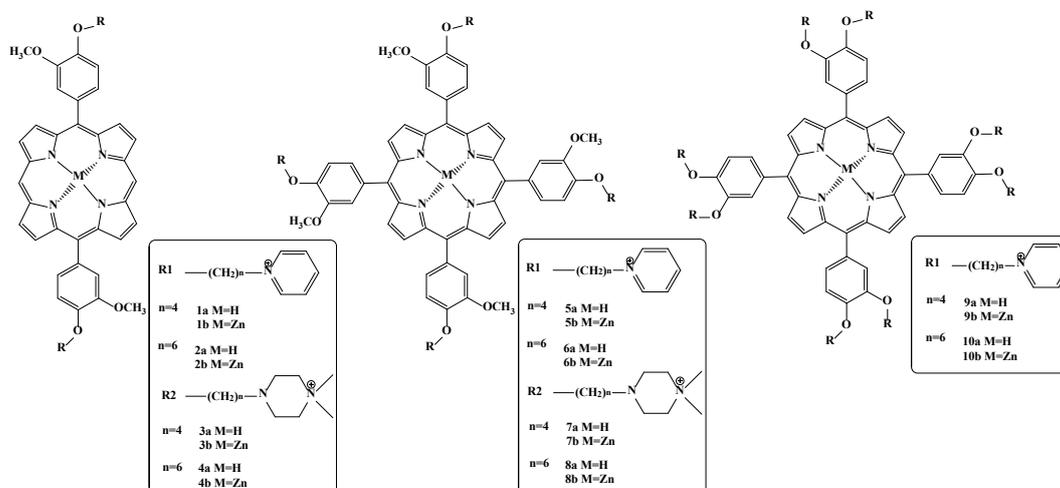


Рис.1. Структура полученных соединений

[1] K.A. Zhdanova, I.O. Savelyeva, A.A. Ignatova, M.A. Gradova, O.V. Gradov, A.V. Lobanov, A.V. Feofanov, A.F. Mironov, N.A. Bragina. *Dyes and Pigments* **2020**,181, 108561.

[2] J.S. Lindsey, H.C. Hsu, I.C. Schreiman. *Tetrahedron Lett.* **1986**, 27, 4969–4970.

Благодарности – авторы выражают благодарность Российскому Научному Фонду (проект №20-73-00286)

e-mail: inga.saveleva.96@mail.ru



ХАЛЬКОГЕНИДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ЛАНТАНОИДОВ КАК СИНТЕТИЧЕСКИЕ ЭКВИВАЛЕНТЫ СИНТОНОВ «Q_x²⁻» (Q = S, Se, Te)

Б.Ю. Савков, А.Г. Дёмкин, Т.С. Сухих, С.Н. Конченко

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева, Новосибирск, РФ

Халькогенидные и полихалькогенидные комплексы лантаноидов с органическими лигандами могут рассматриваться как удобные синтетические эквиваленты халькогенид- или полихалькогенид-анионов в «нетрадиционных» реакционных средах – в апротонных малополярных органических растворителях. Это обусловлено удачным сочетанием двух таких особенностей этих соединений, как высокая степень ионности связи металл-халькоген и высокая растворимость именно в таких растворителях.

Ранее было показано, что оксид самароцена [Cp*₂Sm-O-SmCp*₂] выступает удобным синтетическим эквивалентом аниона «O²⁻» в реакциях с неорганическими и органическими ангидридами [1].

В данной работе изучены реакции монохалькогенидных комплексов типа [L₂Sm-Q-SmL₂] (Q = S, Se, Te; L = пентаметилциклопентадиенид (Cp*), N,N'-бис(2,6-диизопропилфенил)-формамидинат (DippForm)) с сероуглеродом в гексане и ТГФ. Установлено, что продукты могут быть описаны как результат внедрения CS₂ по связи Sm-Q, приводящего к образованию комплексов с мостиковыми лигандами CS₃²⁻, CS₂Se²⁻ и CS₂Te²⁻ (Схема 1, слева). Интересной особенностью теллурсодержащего комплекса [(Cp*₂Sm)(m-CS₂Te)] является то, что только в его случае обнаружены два изомера, отличающиеся типом координации лиганда CS₂Te²⁻. Взаимодействие полихалькогенидных комплексов лантаноидов с CS₂ изучено на примере [Cp*₂Tm(S₂)TmCp*₂]. В этом случае также наблюдается внедрение CS₂ по связи металл-халькоген с образованием необычного лиганда CS₄²⁻ (Схема 1, справа).

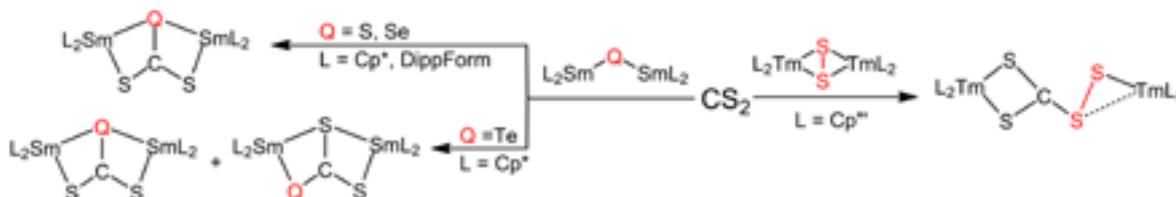


Схема 1. Реакции сероуглерода с халькогенидными комплексами [L₂Ln(Q_x)LnL₂].

Таким образом, показано, что халькогенидные и дихалькогенидные комплексы лантаноидов могут выступать источниками соответствующих синтонов Q²⁻ и Q₂²⁻ в малополярных органических растворителях.

[1] Ch. Schoo, S.V. Klementyeva, M.T. Gamer, S.N. Konchenko and P.W. Roesky, *Chem. Commun.*, **2016**, 52. 6654.

Благодарности – работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 19-03-00568)

e-mail: savkov@niic.nsc.ru, demag@niic.nsc.ru, sukhikh@niic.nsc.ru, konch@niic.nsc.ru

ПЛАЗМОННОЕ УСИЛЕНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ПАРАМАГНИТНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК Cu:CDS НА ПОДЛОЖКАХ С НАНОРАЗМЕРНЫМИ ОСТРОВКАМИ СЕРЕБРА

Д.О. Сагдеев, Р.Р. Шамилов, Ю.Г. Галяметдинов

Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, РФ

Парамагнитные квантовые точки (КТ) – наночастицы полупроводников, допированные магнитными ионами металлов благодаря сочетанию оптических и магнитных свойства являются объектами фундаментальных и прикладных научных исследований в областях фотоэлектроники, спинтроники и медицинской визуализации.

Поскольку люминесценция подобных КТ происходит при электронных переходах между уровнями иона-допанта [1], при фотолюминесценции рассеивается большее количество энергии, что приводит к уменьшению квантового выхода. Для увеличения интенсивности люминесценции таких КТ возможно использование эффекта плазмонного резонанса, возникающего при расположении КТ вблизи наночастиц серебра [2].

В данной работе нами было исследовано усиление люминесценции композитов парамагнитных КТ «ядро-оболочка» $Cd_{0,9}Cu_{0,1}S/ZnS$ с ПММА вблизи наночастиц серебра. ПММА – оптически прозрачный полимер, использовался в качестве матрицы для равномерного нанесения КТ на поверхность подложки. Показано, что в композитах происходит увеличение интенсивности люминесценции до 2,5 раз по сравнению с контрольным образцом (рис. 1).

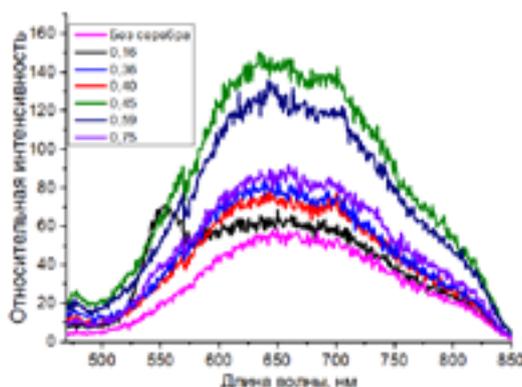


Рисунок 1. Увеличение интенсивности фотолюминесценции композитов КТ с ПММА при их нанесении на подложки с наночастицами серебра в зависимости от их оптической плотности.

Показано, что наибольшая кратность усиления наблюдается на подложках с оптической плотностью $\sim 0,5$. Дальнейшее увеличение толщины слоя серебряных островков приводит к уменьшению эффекта плазмонного резонанса ввиду укрупнения наночастиц серебра.

[1] Y. G. Galyametdinov, D. O. Sagdeev, A. A. Sukhanov, V. K. Voronkova, R. R. Shamilov. *Photonics – MDPI*, **2019**, 6, 4, 107-114.

[2] S. N. Gupta, O. Bitton, T. Neuman, R. Esteban, L. Chuntonov, J. Aizpurua, G. Haran. *Nature communications*, **2021**, 12, 1, 1-9.

Благодарности – работа выполнена при поддержке РФФИ, проект № 20-03-00620 А

e-mail: demsagdi@yandex.ru



ДОДЕКАГИДРО-КЛОЗО-ДОДЕКАБОРАТЫ 5-АМИНОТЕТРАЗОЛ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ (M – Cu(II), Ni(II), Co(II))

В. Салдин, В. Суховой

Институт химии ДВО РАН, Владивосток, РФ

В последнее время все большее внимание уделяется синтезу и исследованию соединений додекагидро-клозо-додекаборатного аниона с богатыми азотом гетероциклами в качестве перспективных экологически чистых («зеленых») энергетических материалов [1-3], в том числе, для увеличения добычи нефти и газового конденсата из сверхглубоких скважин. Однако большинство из них хорошо растворимы в воде и гигроскопичны [2, 4], что ограничивает их практическое использование в этом плане. В некоторых случаях увеличение размера катиона за счет его комплексообразования с различными лигандами, в частности с аммиаком, приводит к получению плохо растворимых додекагидро-клозо-додекаборатов переходных металлов. С этой точки зрения представляет большой интерес 5-аминотетразол (5-АТет) CH_3N_5 [3], получаемый в результате относительно простого и дешевого синтеза. Он может входить в состав различных соединений в виде нейтральной молекулы, катиона или аниона.

Целью работы является синтез и исследование додекагидро-клозо-додекаборатов комплексных катионов переходных металлов (Cu(II), Ni(II), Co(II)) с 5-АТет в качестве полидентатного лиганда.

В результате работы синтезированы додекагидро-клозо-додекабораты комплексных катионов переходных металлов (Cu(II), Ni(II), Co(II)) с 5-АТет состава $[\text{M}(\text{CH}_3\text{N}_5)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}][\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$. Для подавления кислотной природы гетероцикла реакцию между 5-АТет и додекагидро-клозо-додекаборатом переходного металла проводили в кислой среде ($\text{pH} \approx 1-2$). Для выделения целевого продукта к раствору добавляли этанол, в результате чего комплекс выпадал в виде тонко дисперсного осадка, окрашенного в зеленый (Cu), сиреневый (Ni), оранжевый (Co) цвет. По данным РФА образующиеся комплексы рентгеноаморфны. При сушке они теряют цвет, что связано с удалением кристаллогидратной воды. Установлено, что в качестве кислоты, создающей требуемый pH, следует использовать раствор $\text{H}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$. В случае использования других кислот (серной, соляной, азотной) целевые соединения, по данным ИК наряду с полосами поглощения $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ -аниона содержат полосы поглощения анионов этих кислот. По-видимому, это связано с близкой растворимостью додекагидро-клозо-додекаборатов и, соответственно, сульфатов, хлоридов, нитратов 5-аминотетразольных комплексов этих металлов. При нагревании в инертной атмосфере соединения начинают разлагаться с экзоэффектом в интервале 250-400°C с максимумом при 360-370°C. Они устойчивы к механическому воздействию, искре высоковольтного разряда, но сильно взрываются при длительном контакте с раскаленной до 450°C металлической поверхностью.

[1] В.В. Авдеева, Е.А. Малинина, Н.Т. Кузнецов, *Бутлеровские сообщения*, **2009**, 18, 21-31.

[2] И.Б. Сиваев, *Хим. гетероцикл. соедин.*, **2017**, 638–658.

[3] П.Н. Гапоник, С.В. Войтехович, О.А. Ивашкевич, *Успехи химии*, **2006**, 75, 569–603.

[4] P. Sharon, M. Afri, S. Mitlin et al., *Polyhedron*, **2019**, 157, 71–89.

e-mail: sald@ich.dvo.ru, sukhov-1@mail.ru



АНТИМИРОБНАЯ АКТИВНОСТЬ МОНО- И БИЯДЕРНЫХ ИОДИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПЛАТИНЫ И ПАЛЛАДИЯ

О.В. Салищева

Кемеровский государственный университет, Кемерово, РФ

Высокая резистентность микроорганизмов-патогенов побуждает ученых всего мира вести исследования с целью получения новых антимикробных средств. Комплексы платиновых металлов остаются в поле зрения исследователей в плане потенциальных антибактериальных веществ.

Рассматриваются два подхода: химическая модификация используемых в настоящее время веществ; поиск и синтез новых и новых соединений, которые являются более эффективными. Особенности биологического действия комплексов связаны с их способностью модифицировать метаболизм в клетках за счет стерического и электронного воздействия. Основная особенность – электронно-донорная природа биомолекул и электронно-акцепторная способность ионов платины, за счет чего наблюдается сильное химическое взаимодействие. Не следует исключать нековалентное взаимодействие комплексов платины с ДНК в режиме интеркаляции, а также электростатическое взаимодействие. Изменяя структуру комплекса, состав и заряд внутренней сферы, число координационных центров, природу и дентатность лигандов, достигается высокая антибактериальная активность, низкий токсический эффект комплексов [1].

Целью работы являлось исследование антимикробных свойств синтезированных моно- и биядерных комплексов платины (II) и палладия (II), содержащих мостиковые и концевые иодидные-лиганды, по отношению к тест-культурам *Pseudomonas putida*, *Bacillus subtilis*, *Aspergillus niger*.

Для тестирования антимикробной активности использовали диск-диффузионный метод и макрометод разведения в пробирках. Были определены минимальная ингибирующая (МИК) и бактерицидная концентрации.

Исследуемые комплексные соединения обладают способностью ингибировать метаболический рост микроорганизмов в разной степени. Антимикробная активность комплексов по отношению к изученным тест-культурам зависит от состава и строения комплекса, природы центрального атома, числа координационных центров, их заряда, растворимости, прочности связей лигандов с комплексообразователем.

Катионный комплекс платины $[(\text{NH}_3)_2\text{Pt}(\mu\text{-I})_2\text{Pt}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$ проявляет больший эффект ингибирования по сравнению с комплексом-неэлектролитом $[(\text{NH}_3)_2\text{Pt}(\mu\text{-I})_2\text{PtCl}_2]$. Самый высокий антибактериальный эффект показал биядерный комплекс палладия $[\text{enPd}(\mu\text{-I})_2\text{Pden}]\text{Cl}_2$, обладающий большей лабильностью по сравнению с комплексами платины. МИК комплексов составила >110 мкмоль/дм³.

[1] O.V. Salishcheva, A.Yu. Prosekov. *Foods and Raw Materials*. 2020, 8(2), 298–311.

e-mail: salishchevaov@mail.ru



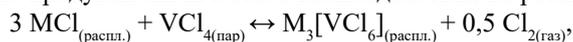
СИНТЕЗ И СПЕКТРЫ КРС КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ VCl_3 И VCl_4 С ХЛОРИДАМИ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

А.Б. Салюлев, Э.Г. Вовкотруб

*Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН,
Екатеринбург, РФ*

Хлорирование ванадийсодержащих материалов в зависимости от условий проведения процессов может протекать по различным механизмам, в частности, в присутствии хлоридов щелочных металлов – с образованием простых и комплексных соединений ванадия разных степеней окисления. В настоящей работе производился поиск новых хлорокомплексов.

Солевые образцы, полученные при различных условиях, исследовали на выбранных участках под микроскопом Рамановского спектрометра “Renishaw U1000 (Ar⁺-лазер с длиной волны 514,5 нм мощностью до 25 мВт, объективы ×20, ×50) по специально разработанной методике через стенки реакционных запаянных ампул или стеклянных микрокувет. В спектрах КРС солевых плавов, образующихся после барботирования паров VCl_4 в токе хлора через расплавы хлоридов щелочных металлов, доминируют линии хлорокомплексов $\text{M}_3[\text{VCl}_6]$ с $\text{M} = \text{Cs}–\text{Na}$ трехвалентного ванадия. Наши спектроскопические исследования свидетельствуют о том, что расплавы хлоридов щелочных металлов поглощают не легколетучий VCl_4 как таковой, а преимущественно продукты химического взаимодействия по реакции:



протекающей с понижением степени окисления ванадия с IV до III и комплексообразованием. В плавах на основе хлорида лития обнаружено новое комплексное соединение $\text{Li}_3[\text{VCl}_6]$ ($\nu_1 - 286$, $\nu_2 -$ оч. слаб., $\nu_3 - 208$, 188 см^{-1}), спектр которого подобен спектрам КРС известных хлорокомплексов $\text{Cs}_3[\text{VCl}_6]$, $\text{Rb}_3[\text{VCl}_6]$, $\text{K}_3[\text{VCl}_6]$ и $\text{Na}_3[\text{VCl}_6]$, также зарегистрированных нами.

После выдержки тонкоизмельченных порошков плавов, содержащих $\text{M}_3[\text{VCl}_6]$, на протяжении нескольких суток при $20–125 \text{ °C}$ в среде жидкого хлора в спектрах КРС зафиксировано появление линий группировки $[\text{VCl}_6]^{2-}$, входящей в состав хлорокомплексов типа $\text{M}_2[\text{VCl}_6]$ ($\text{M} = \text{Cs}–\text{Na}$) четырехвалентного ванадия. О существовании одного из них – $\text{Na}_2[\text{VCl}_6]$ ($\nu_1 - 327$, $\nu_2 -$ оч. слаб., $\nu_3 - 196$, 167 см^{-1}) ранее не было известно. Также как для хлорокомплексов трех- и четырехвалентного титана [1], линии валентных колебаний ν_1 группировок $[\text{VCl}_6]^{3-}$ и $[\text{VCl}_6]^{2-}$ имеют высокую, а $\nu_2 -$ очень низкую интенсивность; полосы деформационных колебаний ν_3 расщеплены вследствие отклонения симметрии анионов $[\text{VCl}_6]^{n-}$ ($n = 2, 3$) от строго октаэдрической. При повышении степени окисления ванадия с III до IV частота валентных колебаний V–Cl для самой интенсивной линии ν_1 группировок $[\text{VCl}_6]^{n-}$ ($n = 2, 3$) возрастает на $25–40 \text{ см}^{-1}$ (с $286–296$ до $312–328 \text{ см}^{-1}$). Получены и систематизированы спектроскопические характеристики всех синтезированных хлорокомплексов.

[1] E. Chassaing, F. Basile, G. Lorthioir, *J. Appl. Electrochem.*, **1981**, *11*, 193–196.

e-mail: salyulev@ihthe.uran.ru, E.Vovkotrub@ihthe.uran.ru

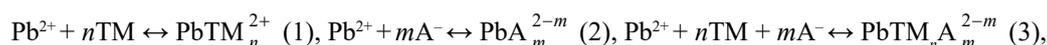
ДИАГРАММЫ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ КОМПЛЕКСНЫХ ФОРМ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ «Pb(CH₃COO)₂ – N₂H₄CS»

Т. Самофалова^a, В. Семенов^a, В. Волков^b, Н. Переслыцких^a

^aВоронежский государственный университет, Воронеж, РФ

^bВоронежский государственный технический университет, Воронеж, РФ

Для построения диаграмм для системы «Pb(CH₃COO)₂–N₂H₄CS» мы рассматривали следующие ионные равновесия:



где A = CH₃COO⁻, TM = N₂H₄CS, n и m = 1–4, n+m = 2–4. С учетом констант устойчивости были найдены равновесные концентрации [Pb²⁺], [TM] и [CH₃COO⁻] для различных исходных соотношений концентраций C_{Pb²⁺}: C_{TM} и на основании этих данных были рассчитаны равновесные концентрации и доли всех присутствующих комплексных форм в растворе «Pb(CH₃COO)₂–N₂H₄CS».

Построение срезов концентрационных зависимостей долей присутствующих в растворе комплексов (a) от исходных концентраций C_{Pb²⁺}: C_{TM} осуществлялось с использованием прикладного пакета COMSOL MuHypic методом Ньютона-Рафсона. И таким образом были построены трехмерные распределительные диаграммы (a) и сечения линий равных долей (б) для 15 комплексных форм. Поскольку в первую очередь нас интересовало формирование тиомочевинных координационных соединений, являющихся прекурсорами в процессе осаждения пленок PbS при распылении растворов комплексов на нагретую подложку, в качестве примера приводим данные количественного распределения PbTM₄²⁺, составляющего наибольшую долю тиомочевинных комплексов в растворе «Pb(CH₃COO)₂–N₂H₄CS».

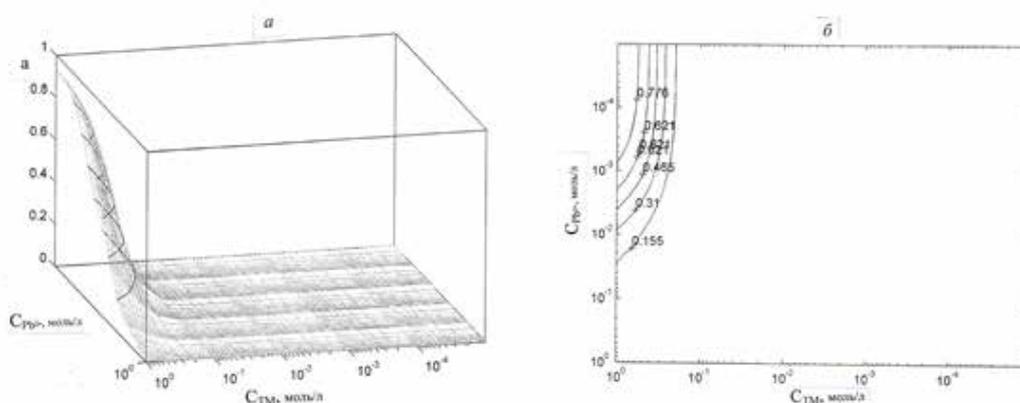


Рис. Трехмерная распределительная диаграмма (a) и сечение линий равных долей (б) комплекса PbTM₄²⁺

Следует отметить, что для однороднолигандных тиомочевинных комплексов устойчивость возрастает в ряду PbTM₃²⁺ < PbTM₂²⁺ < PbTM²⁺. Для разнолигандных PbTM₂A⁺ < PbTMA⁺ < PbTMA₂ < PbTMA₃ < PbTM₂A₂ < PbTM₃A⁺.

e-mail: TSamofalova@bk.ru



MOLECULAR ORGANIZATION AND SELECTIVE RECOGNITION OF COMPLEX CITRATO-, MALATO-, TARTRATO-, XYLARATOGERMANATE ANIONS

I.I. Seifullina, E.E. Martsinko, E.A.Chebanenko, E.V. Afanasenko, O.V.Buchko^a

Odessa National I.I. Mechnikov University, Ukraine

The wide range of homo- and heterometallic coordination compounds of essential metal germanium with hydroxycarboxylic acids was synthesized in the framework of systematic research on the Department of Applied Chemistry and Chemical Education of Odessa National I.I.Mechnikov University. It was established, that all compounds show low toxicity and are perspective for the creation of new effective drugs on their base.

The obtained citrato-, malato-, tartrato-, xylaratogermanate anions of different types are stable in the aqueous solution. For their selective recognition strong antibacterial agent 1,0-phenantroline (phen) and its complexes with “metals of life” Fe, Co, Ni, Cu were used. The influence of the number of hydroxyl and carboxyl groups in the molecules of citric (Cit), malic (Mal), tartaric (Tart), xylaric (Xylar) acids on the structure and composition of synthesized germanates is studied in the present research.

Similar biscitratogermanate anions $[\text{Ge}(\text{HCit})_2]^{2-}$ are selectively determined by cations $(\text{Hphen})^+$, $[\text{CuCl}(\text{phen})_2]^+$ and $[\text{M}(\text{phen})_3]^{2+}$ (M = Fe, Co, Ni), where germanium atom is hexacoordinated by the monoprotonated form of HCit^{3-} ligand. Anion $[\text{Ge}(\text{Cit})_2]^{4-}$ with fully deprotonated Cit^{4-} is selectively recognized by $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{phen})_2]^{2+}$ (M = Co, Ni). Coordination polyhedrons of germanium atoms in both types of anions are distorted octahedrons.

By the method of self-assembly the mixed-ligand compound $[\text{Ge}(\text{HMal})_2(\text{phen})] \cdot \text{phen} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ was obtained, where 1,10-phenanthroline enters the inner sphere and bidentately coordinates to germanium atom by two nitrogens. In case of using $[\text{CuCl}(\text{phen})_2]^+$ as a receptor, formation of $[\text{CuCl}(\text{phen})_2][\text{GeOH}(\text{HMal})_2]$ takes place. Coordination polyhedron is distorted squared pyramid in which germanium bonds with four oxygens of two HMal^{2-} and one hydroxyl group.

In case of complexation with tartaric acid two forms of tartratogermanate anions $[\text{Ge}_2(\text{OH})(\text{HTart})(\mu\text{-Tart})_2]^{4-}$ and $[\{\text{Ge}_2(\text{OH})_2(\mu\text{-Tart})_2\}\text{Cl}_2]^{4-}$ are selectively recognized using cations $[\text{Cu}(\text{phen})_3]^{2+}$ and $[\text{CuCl}(\text{phen})_2]^+$ as receptors respectively. Coordination polyhedrons of two germanium atoms in $[\text{Ge}_2(\text{OH})_2(\mu\text{-Tart})_2]^{2-}$ are distorted trigonal bipyramids formed by two bridging $\mu\text{-Tart}^{4-}$ with deprotonated carboxyl and hydroxyl groups. A specific feature of $[\text{Ge}_2(\text{OH})(\text{HTart})(\mu\text{-Tart})_2]^{4-}$ anion is the presence of additional terminal HTart^{3-} , which is bidentately coordinated to germanium. Coordination polyhedrons are trigonal bipyramid and distorted octahedron.

On the base of xylaratogermanate anion coordination compounds with similar symmetric cyclic tetranuclear complex anion $[(\text{OH})_2\text{Ge}_2(\mu\text{-HXylar})_4\text{Ge}_2(\mu\text{-OH})_2]^{4-}$ and cations $(\text{Hphen})^+$, $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{phen})_3]^{2+}$ were obtained. Polyhedrons of two central germanium atoms are distorted octahedrons, while two others form distorted trigonal bipyramids.

Analysis of the obtained results allowed to make a conclusion that number and location of carboxylic and hydroxylic groups in the structurally-similar ligands is the determining factor in the formation of complex germanate mono-, bi- and tetranuclear, mono and mixed-ligand anions - unique substrates that can be selectively obtained from the aqueous solution using different cations as receptors.

e-mail: lborn@ukr.net, afanasenkoeleonora@gmail.com, seiful@ukr.net



АНАЛИЗ ВЗАИМОСВЯЗЕЙ «СТРОЕНИЕ–СВОЙСТВО» В РЯДУ ПРОИЗВОДНЫХ 4МЕ-BODIPY

А.Е. Сидорин^a, С.А. Тихонов^{a,b}, И.С. Самойлов^c, В.И. Вовна^a

^aДальневосточный федеральный университет, г. Владивосток, Россия

^bКамчатский филиал ФИЦ «Единая геофизическая служба РАН»,
г. Петропавловск-Камчатский, Россия

^cСанкт-Петербургский государственный университет, г. Санкт-Петербург, Россия

Наличие люминесцентных свойств борфторидных комплексов дипирролилметена (BODIPY) определяет актуальность исследований соединений данного класса. Добавление различных заместителей в ряду производных BODIPY позволяет получать люминофоры, которые находят применение в качестве биомолекулярных меток и оптических хемосенсоров. Для увеличения эффективности создания новых оптических материалов важно иметь представление о влиянии заместителей на электронную структуру, что позволяет успешно определять взаимосвязи «строение-свойство».

В настоящей работе выявлены взаимосвязи «строение-свойство» в ряду четырех производных 4Me-BODIPY (метильные группы в положениях 1, 3, 5 и 7) с различными заместителями в положениях 2 и 6 (H, Br, C₄H₉, C₇H₇). Данные об электронной структуре, катионных и возбужденных состояниях получены с использованием экспериментальных методов рентгеновской фотоэлектронной и абсорбционной спектроскопии совместно с результатами расчетов. Оптимизация геометрии комплексов в основном и возбужденном состояниях проводилась методами стационарной и нестационарной теории функционала плотности (DFT и TDDFT) с использованием функционала B3LYP и базиса Def2-SVP. При моделировании ионизованных и возбужденных состояний применялся базисный набор cc-PVDZ. Энергии катионных состояний получены методами внешневалентных функций Грина OVGf [1] и DFT/CAMB3LYP. Возбужденные состояния рассчитаны методами алгебраического диаграммного построения для поляризационного пропагатора во втором порядке теории возмущений (ADC(2)) [2] и TDDFT/CAMB3LYP.

Анализ данных показал, что добавление заместителей Br, C₄H₉ и C₇H₇ в положениях 2 и 6 приводит к уменьшению энергий электронных переходов S₀→S₁ на 0,12–0,20 эВ, что коррелирует с данными метода абсорбционной спектроскопии. На основе расчетных данных интерпретированы полосы C 2s-, O 2s-, N 2s-, C 1s-электронов.

[1] W. Niessen, J. Schirmer, L.S. Cederbaum, *Comp. Phys. Rep.*, **1984**, 1, 57 – 125.

[2] A. Dreuw, M. Woernitz, *WIREs Comput Mol. Sci.*, **2015**, 5, 82 – 95.

Благодарности – работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 20-33-90196 «Аспиранты»). Рентгеновские фотоэлектронные спектры получены на базе Научного парка СПбГУ (<http://researchpark.spbu.ru/>). Расчеты методом OVGf были проведены с использованием вычислительных ресурсов Ресурсного Центра «Вычислительный центр СПбГУ» (<http://www.cc.spbu.ru/>). Расчеты методами ADC(2), DFT и TDDFT проведены на оборудовании ЦКП «Дальневосточный вычислительный ресурс» ИАПУ ДВО РАН (<https://cc.dvo.ru/>). Образцы исследованных соединений и их спектры поглощения предоставлены сотрудниками лаборатории физической химии растворов макроциклических соединений ИХР РАН (г. Иваново).

e-mail: sae94@mail.ru, allser@bk.ru, samoilov125rus@mail.ru, vovna.vi@dvfu.ru



ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ КОМПЛЕКСА ТРЕОНИНА С МЕДЬЮ

И.Л. Смельцова, И.И. Пестова

*Нижегородский государственный архитектурно-строительный университет,
Н.Новгород, Россия*

Скорость термического разложения комплекса треонина с медью описывается уравнением реакции первого порядка в интервале температур 195-200 °С. Определены эффективные константы скорости и кажущиеся энергии активации разложения комплекса. Установлено, что основным газообразным продуктом реакции является углекислый газ.

Целью работы является исследование термической стабильности комплекса треонина с медью.

Получен комплекс тирозина с медью смешением суспензии гидроксида меди и треонина. Комплекс сине-фиолетового цвета отвечает формуле $\text{Cu}(\text{thr})_2 \times 0,5 \text{H}_2\text{O}$.

Термораспад полученного комплекса проводили на установке, приведенной в работе [1]. За скоростью реакции следили по нарастанию давления летучих продуктов разложения при температуре опыта. Рост давления летучих веществ контролировали компенсационным методом. Эффективные константы скорости реакции процесса разложения рассчитывали по уравнению реакции первого порядка. Скорость разложения комплекса тирозина с медью изучали в интервале температур 195-200°С. Энергия активации $E_A = 140 \pm 31$ кДж/моль, $\ln k_0 = 27,2$.

Предполагается, что первичным актом термического разложения является внутримолекулярный окислительно-восстановительный процесс образования ион-радикала $^+\text{Cuthr}$ при восстановлении двухвалентной меди до одновалентной. Основным газообразным продуктом реакции является углекислый газ.

[1] Яблоков В.А., Смельцова И.Л., Зеляев И.А., С.В. Митрофанова С.В. ЖОХ, 2009, 79, 8, 1344.

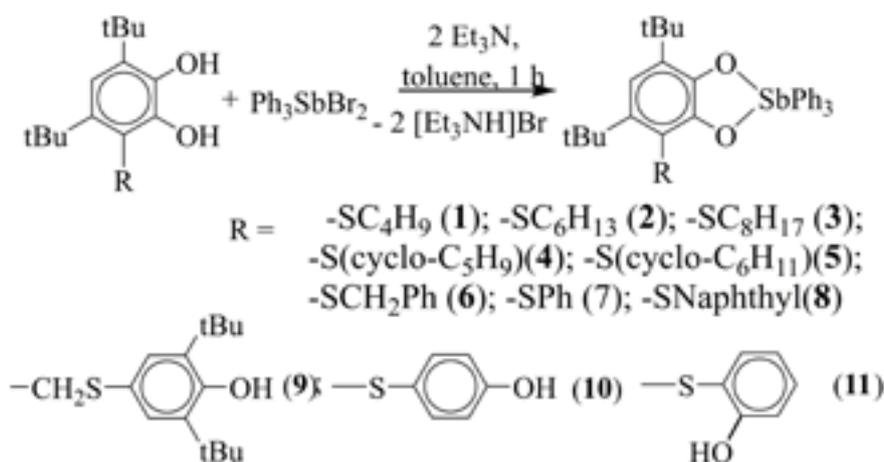
КАТЕХОЛАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ТРИФЕНИЛСУРЬМЫ(V) С ТИОЭФИРНЫМИ ГРУППАМИ: СИНТЕЗ, РЕДОКС- ПРЕВРАЩЕНИЯ И АНТИРАДИКАЛЬНАЯ АКТИВНОСТЬ

И.В. Смолянинов^а, А.И. Поддельский^б, Г.К. Фукин^б, Н.Т. Берберова^а

^аФГБОУ ВО «Астраханский государственный технический университет», Астрахань, РФ

^бФГБУН Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Нижний Новгород, РФ

Валентные возможности атома сурьмы невелики, но могут быть расширены за счет координации с лигандами переменной валентности. Введение дополнительных редокс-активных фрагментов в структуру подобного типа лигандов позволяет расширить число доступных редокс-состояний. В настоящей работе получена серия комплексов трифенилсурьмы(V) **1-11** (50-83%), содержащих в катехолатном лиганде тиоэфирный линкер и фенольные группы.



Структура синтезированных комплексов **1-3,5** и **9** установлена методом РСА. Детально изучены электрохимические превращения соединений, предложен механизм электроокисления, включающий участие не только катехолатного фрагмента, но и тиоэфирной, фенольной групп. Для соединений **9-11** в зависимости от строения сульфидного линкера один или два электрона могут участвовать в первой стадии окисления. Методом ЭПР для комплекса **9** в реакции с PbO₂ подтверждена возможность одновременной активации катехолатного цикла и фенольной группы. Антирадикальная активность соединений **1-8** в тесте с ДФПГ значительно уступает соединениям с фенольными фрагментами, что обусловлено их участием в реакции со стабильным радикалом.

Благодарности – работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ грант № 19-29-08003

e-mail: ivsmolyaninov@gmail.com, aip.@iomc.ras.ru, nberberova@astu.org



КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ГЕТЕРОСПИНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ КОБАЛЬТА С О-ХИНОНАМИ, ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫМИ ТРИАНГУЛЕНОВЫМИ ЦИКЛАМИ

А. Г. Стариков, М. Чегерев, А. Старикова, В. Минкин

*Научно-исследовательский институт физической и органической химии
Южного федерального университета, Ростов-на-Дону, РФ*

Гетероспиновые металлокомплексы с о-бензохиноновыми лигандами, вызывают повышенный интерес специалистов в области координационной химии [1]. Отличительной особенностью соединений переходных металлов с редокс-лигандами является электроноактивность как металлических центров, так и органических фрагментов, что приводит к возникновению различных электронных изомеров. Такие бистабильные молекулы обладают заметной чувствительностью к окружающей среде, поэтому внешнее воздействие способно вызывать взаимопревращения двух состояний, обладающих различными оптическими, электронными и магнитными свойствами [2].

Наиболее распространенными механизмами магнитной бистабильности являются спин-кроссовер (СКО), обусловленный электронной перегруппировкой внутри валентной оболочки координированного иона металла, и валентная таутомерия (ВТ) – обратимый внутримолекулярный перенос электронов с участием иона переходного металла и редокс-активного лиганда. Хорошо изученным типом координационных соединений, претерпевающих эффекты СКО и/или ВТ, являются катионные системы, включающие один редокс-активный лиганд и тетраденатное макроциклическое азотсодержащее основание [3]. Особое внимание привлекают молекулы, содержащие помимо иона металла и редокс-лиганда дополнительную радикальную группу, обеспечивающую парамагнетизм всех электромеров вне зависимости от степени окисления и спинового состояния металлоцентра и окислительно-восстановительной формы лиганда [4-6].

С целью нахождения новых магнитно-активных соединений выполнено квантово-химическое исследование электронного строения, энергетических характеристик и магнитных свойств смешаннолигандных комплексов кобальта с о-бензохинонами, функционализированными триангуленовыми полициклическими радикалами, и вспомогательными N-донорными основаниями (трис(2-пиридилметил)аминами, пиридинофанами). Выявлены молекулы, склонные к термически инициированному переключению спиновых состояний, что делает такие системы подходящими кандидатами для создания устройств молекулярной электроники.

[1] O. Sato, Nature Chem., 2016, 8, 644-656.

[2] M.A. Halcrow, Spin-Crossover Materials: Properties and Applications, John Wiley&Sons, Chichester, 2013.

[3] A.A. Starikova, M.G. Chegerev and A.G. Starikov, Russ. J. Coord. Chem., 2020, 46, 193-213.

[4] V.I. Minkin, A.A. Starikova, M.G. Chegerev and A.G. Starikov, Doklady Chemistry., 2020, 494, 149-154.

[5] M.G. Chegerev, A.A. Starikova, A.G. Starikov and V.I. Minkin, Russ. J. Gen. Chem., 2020, 90, 2312-2322.

[6] A.G. Starikov, M.G. Chegerev, A.A. Starikova and V.I. Minkin, Russ. Chem. Bull., 2021, 70, 309-315.

Благодарности – работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Государственное задание в сфере научной деятельности, проект № 0852-2020-0031).

e-mail: agstarikov@sfnedu.ru



SPIN-STATE-SWITCHING REARRANGEMENTS IN DINUCLEAR BIS(DIOXOLENE)-BRIDGED COMPLEXES: A DFT STUDY

A.A. Starikova, M. Chegerev, A. Starikov, V. Minkin

*Institute of Physical and Organic Chemistry at Southern Federal University,
Rostov-on-Don, RUSSIAN FEDERATION*

Molecular design of open-shell transition metal complexes manifesting variability of the magnetic properties is an actual challenge for the specialists in the area of coordination chemistry. The main processes that lead to a sharp change in the magnetic characteristics of coordination compounds as a result of external stimuli are spin-crossover (SCO) [1] caused by electronic rearrangement within the valence shell of coordinated metal ion and redox-isomerism (valence tautomerism – VT) [2] – an intramolecular electron transfer between the metal center and redox-active ligand. Magnetically active complexes are capable of undergoing thermo- and photoinduced interconversions between the electronic isomers possessing different chemical and physical properties, which makes them promising candidates for molecular switches and molecular memory elements [3].

A widespread type of coordination compounds exhibiting SCO and/or VT transitions are cationic systems comprising one redox-ligand and tetradentate N-donor base [4]. These structural motifs are successfully used for obtaining dinuclear magnetically active compounds with more than two metastable states, which are required for their using in molecular memory devices and magnetic switches [5].

With the aim to search for new complexes exhibiting spin-state-switching rearrangements controlled by external stimuli, a DFT computational modeling of a series of dinuclear heterometallic ($M_1 = \text{Co}$; $M_2 = \text{Cr, Fe, Ni, Cu}$) coordination compounds with bis(dioxolene) bridges and ancillary tetradentate nitrogen-containing bases has been performed. The dependence of the electronic configurations, energy characteristics and magnetic properties of such type systems on the nature of the metal ion, the structure of redox-active ligands and the type of N-donor base was ascertained. The paramagnetic compounds capable of changing their spin states *via* the SCO and/or VT mechanisms were revealed, which allows one to consider them as the basis for molecular electronics and spintronics devices.

[1] M.A. Halcrow, *Spin-Crossover Materials: Properties and Applications*, John Wiley&Sons, Chichester, **2013**.

[2] T. Tezgerevska, K. Alley and C. Boskovic, *Coord. Chem. Rev.*, **2014**, *268*, 23-40.

[3] J.L. Zhang, J.Q. Zhong, J.D. Lin, W.P. Hu, K. Wu, G.Q. Xu, A.T.S. Wee and W. Chen, *Chem. Soc. Rev.*, **2015**, *44*, 2998-3022.

[4] A.A. Starikova, M.G. Chegerev and A.G. Starikov, *Russ. J. Coord. Chem.*, **2020**, *46*, 193-213.

[5] G.K. Gransbury, B.N. Livesay, J.T. Janetzki, M.A. Hay, R.W. Gable, M.P. Shores, A. Starikova and C. Boskovic, *J. Am. Chem. Soc.*, **2020**, *142*, 10692-10704.

Acknowledgements – this research was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (Grant N 075-15-2020-779).

e-mail: aastarikova@sfedu.ru



ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КАРБОКСИЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В КАЧЕСТВЕ АДсорБЕНТОВ КИСЛЫХ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ КОМПОНЕНТОВ БЕНЗИНОВЫХ ФРАКЦИЙ

**В.Н. Стороженко^a, А.О. Охлобыстин^a, А.С. Камышникова^a, К.В. Олейникова^a,
Е.Н. Зорина-Тихонова^b, Н.Т. Берберова^a**

^aАстраханский государственный технический университет, Астрахань, РФ

^bИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, РФ

Карбоксилатные комплексы переходных металлов представляют интерес не только как объекты фундаментального исследования, но и как соединения, перспективные для практического использования [1].

Модификация пористого носителя растворами пивалатов переходных металлов, с последующим прокаливанием, позволяет получать оксиды металлов в поверхностном слое адсорбента. Ранее нами были проведены эксперименты по демеркаптанизации из дизельного топлива на γ - Al_2O_3 , модифицированном наноструктурированными слоями оксидов металлов, полученных при прокаливании смеси гидроксида алюминия и пивалатов переходных металлов. Приготовленные таким образом адсорбенты поглощали кислые сернистые компоненты из топлив, при этом остаточное содержание сероводорода и меркаптанов составляло менее 10 ppm [2].

Предложен новый экологически чистый и энергосберегающий адсорбционный метод удаления кислых сернистых компонентов из бензиновых фракций с использованием силикагеля, на поверхность которого нанесены полиядерные комплексы 3d- металлов (ацетат, пивалат Zn, Co, Ni, Cu) методом пропитки под воздействием ультразвука. Благодаря высокой растворимости полиядерных комплексов в органических растворителях, исключая их гидролиз, получены активные металлоцентры на поверхности пористого материала, что позволило снизить содержание токсичных сернистых компонентов до 3-6 ppm. Изучен синергетический эффект композиции пивалатов Zn, Co, Ni и силикагеля. Образец показал положительный синергетический эффект с максимальной поглощающей способностью (97%).

В качестве модификаторов силикагеля, использовали также полиядерные гетерометаллические карбоксилаты, содержащие одновременно ионы 3d- металлов и атомы щелочных и щелочноземельных металлов. В результате адсорбционной сероочистки наблюдается снижение содержания сернистых веществ до 5-9 ppm.

[1] М. А. Кискин, И. Л. Еременко, *Успехи химии*, **2006**, 7, 627-644.

[2] А. В. Охлобыстина, А. О. Охлобыстин, Е. В. Шинкарь и др., *Патент РФ 2573838 C2*, **2014**

Благодарности – синтез, рентгеноструктурный и элементный анализ, а также ИК-спектроскопия соединений выполнены ИОНХ РАН. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 18-29-24001)

e-mail: nberberova@gmail.com, v.n.storozhenko@mail.ru



ИЗМЕНЕНИЕ МЕЖПЛОСКОСТНОГО РАССТОЯНИЯ В СЛОИСТОМ ГИДРОКСИДЕ ИТТРИЯ, ИНТЕРКАЛИРОВАННОМ ЦИННАМАТ-АНИОНОМ, ПРИ УФ-ОБЛУЧЕНИИ СУСПЕНЗИИ

М.А. Теплоногова, А.Д. Япрынцева, О.С. Иванова

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, РФ

Слоистые гидроксиды редкоземельных элементов (РЗЭ) являются относительно новым классом соединений, родственным классу слоистых двойных гидроксидов. И те, и другие состоят из положительно заряженных металл-гидроксидных слоев и обладают способностью к анионному обмену, что открывает широкие возможности варьирования их состава за счет интеркаляции различных органических анионов в межслоевое пространство. Интеркаляция в слоистые гидроксиды РЗЭ анионов, способных к стереоизомеризации при облучении, позволит получать фотоактивные соединения. Примером соединений, способных к стереоизомеризации под действием УФ-облучения, являются производные циннаматов.

Интеркаляцию транс-циннаमत-аниона в слоистый гидроксид иттрия проводили двумя методами: анионным обменом и интеркаляцией органического аниона *in situ* в ходе синтеза слоистого гидроксида. В первом случае синтез осуществляли в две стадии: сначала получали слоистый гидроксонитрат иттрия путем гидролиза $Y(NO_3)_3$ в присутствии гексаметилен-трамина (ГМТА) при 90°C, затем проводили анионный обмен между полученным слоистым гидроксонитратом и раствором транс-циннамата калия при 25-160°C в течение 24 ч. Интеркаляцию методом *in situ* осуществляли гидролизом $Y(NO_3)_3$ в присутствии ГМТА и циннамата калия при 120°C.

Согласно результатам рентгенофазового анализа, транс-циннаमत-анион был успешно интеркалирован в слоистый гидроксид иттрия методом анионного обмена при 120-160°C, при этом было зафиксировано увеличение межплоскостного расстояния слоистого гидроксида иттрия до 21.9 Å. Увеличение межплоскостного расстояния можно объяснить заменой нитрат-аниона на больший по размеру транс-циннаमत-анион. Присутствие транс-циннамата подтверждается данными ИК- и КР-спектроскопии. Было установлено, что УФ-облучение (312 нм, 65 Вт) порошка слоистого гидроксида иттрия, интеркалированного транс-циннаментом, в течение 7 ч не приводит к изменениям на дифрактограммах, что, вероятно, связано с затруднением изомеризации циннамата в межслоевом пространстве слоистого гидроксида из-за межмолекулярных взаимодействий и пространственных ограничений. Для снижения влияния межмолекулярных сил было предложено суспендировать интеркалированный слоистый гидроксид иттрия в изопропанол. Установлено, что УФ-облучение (312 нм, 65 Вт) суспензии указанного слоистого гидроксида в изопропанол в течение 52.5 ч приводит к уменьшению межслоевого расстояния с 21.9 до 20.6 Å. Полученный результат свидетельствует об изомеризации транс-циннаमत-аниона в межслоевом пространстве слоистого гидроксида иттрия при УФ-облучении суспензии.

e-mail: yapryncev@yandex.ru, m.teplonogova@gmail.com



ПОВЕДЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ ОСМИЯ И ИРИДИЯ, СОДЕРЖАЩИХ ПРОТОНИРОВАННЫЙ ДМСО, В АЦЕТОНЕ

**Т.А. Терёшина, О.В. Рудницкая, Е.В. Доброхотова, Е.К. Култышкина,
В.Н. Хрусталева**

РУДН, Москва, РФ

ДМСО – часто используемый для синтеза различных веществ апротонный растворитель. В кислой среде ДМСО обычно образует димерные катионы $[(\text{CH}_3)_2\text{S}=\text{O}\cdots\text{O}=\text{S}(\text{CH}_3)_2]^+$. При взаимодействии кинетически инертных $\text{H}_2[\text{MCl}_6]$ ($\text{M}=\text{Pt}, \text{Os}, \text{Ir}$) с ДМСО в кислой среде выделяются $[\text{H}(\text{dmsO})_2]_2[\text{MCl}_6]$. Реакция $[\text{H}(\text{dmsO})_2]_2[\text{OsCl}_6]$ с HCl приводит к образованию $[\text{H}(\text{dmsO})]_2[\text{OsCl}_6]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Свежеприготовленные ацетоновые растворы этих комплексов содержат недиссоциированные катионы, в то время как в водных и диметилсульфоксидных растворах катионы распадаются с образованием свободного ДМСО [1,2].

Цель работы – изучение поведения соединений $[\text{H}(\text{dmsO})_2]_2[\text{MCl}_6]$ ($\text{M}=\text{Os}, \text{Ir}$) и $[\text{H}(\text{dmsO})]_2[\text{OsCl}_6]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в ацетоновых растворах и определение строения образующихся комплексов.

Анализ изменений в ЭСП и спектрах ПМР этих соединений во времени позволил сделать выводы об изменениях как во внутренней, так и во внешней сферах комплексов. Происходит взаимодействие (конденсация) внешнесферного ДМСО с ацетоном с образованием катиона $[(\text{CH}_3)_2\text{SCH}_2\text{COCH}_3]^+$.

В случае осмиевых комплексов п.а. сохраняет степень окисления +4. Во времени медленно происходит вхождение молекулы ДМСО во внутреннюю сферу с образованием $[\text{OsCl}_5(\text{dmsO})]$. Из раствора $[\text{H}(\text{dmsO})]_2[\text{Os}^{\text{IV}}\text{Cl}_6]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в твердую фазу выделяется $[(\text{CH}_3)_2\text{SCH}_2\text{COCH}_3]_2[\text{OsCl}_6]$, в котором катион образуется в результате взаимодействия ДМСО с ацетоном (рис.1). Растворимость $[\text{H}(\text{dmsO})]_2[\text{Os}^{\text{IV}}\text{Cl}_6]$ в ацетоне значительно меньше и выпадения осадка не происходит.

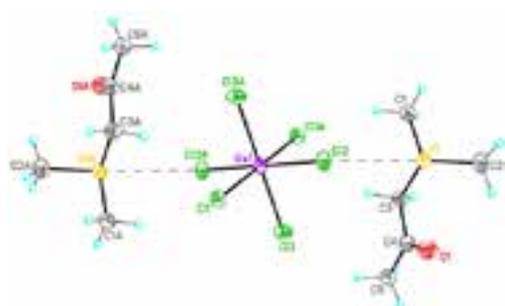


Рис. 1. Строение $[(\text{CH}_3)_2\text{SCH}_2\text{COCH}_3]_2[\text{OsCl}_6]$

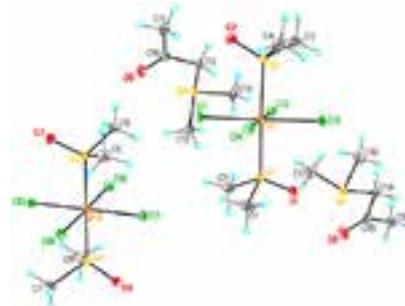


Рис.2. Строение $[(\text{CH}_3)_2\text{SCH}_2\text{COCH}_3][\text{IrCl}_4(\text{dmsO})_2]$

При выдерживании $[\text{H}(\text{dmsO})]_2[\text{Ir}^{\text{IV}}\text{Cl}_6]$ в ацетоновом растворе выделяется соединение $[(\text{CH}_3)_2\text{SCH}_2\text{COCH}_3][\text{Ir}^{\text{III}}\text{Cl}_4(\text{dmsO})_2]$ (рис.2). Происходит не только конденсация ДМСО с ацетоном, но и вхождение ДМСО во внутреннюю сферу и восстановление иридия до с.о. +3.

[1] О.В. Рудницкая, Е.К. Култышкина, Е.В. Доброхотова, И.В. Ананьев, *Коорд. химия*, **2014**, 40(12), 741–747.

[2] O.V. Rudnitskaya, T.A. Tereshina, E.V. Dobrokhotova, E.K. Kultyshkina, A.S. Novikov, A.G. Tskhovrebov, Y.V. Zubavichus, V.N. Khrustalev, *ChemistrySelect*, **2021**

e-mail: rudnitskaya-ov@rudn.ru, tereshina-ta@rudn.ru.

НОВЫЕ КАТИОННЫЕ АЛКОКСИДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ДИСПРОЗИЯ. СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ МАГНЕТОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

А.О Толпыгин^{a,b}, А.А. Трифонов^b, Jérôme Long^c

^a ФГБУН ИМХ РАН, Нижний Новгород, РФ

^b ФГБУН ИНЭОС РАН, Москва, РФ

^c Institut Charles Gerhardt, Equipe Ingé nerie Molé culaire et Nano-Objets, Université de Montpellier, France

Комплексы лантаноидов, обладающие магнитной бистабильностью и способных к медленной релаксации намагниченности, привлекают пристальное внимание исследователей как материалы для сверхплотной записи информации, спинтроники и квантовых вычислений. Важной задачей является разработка лигандного окружения, создающего строгую аксиальную геометрию металлокомплекса и позволяющего повысить величины анизотропного барьера (Δ) и температуры блокирования намагничивания (T_B).

В результате реакций гомолептического трис(*o*-аминобензильного) производного Dy с двукратным количеством Ph_3EOH и одним эквивалентом $[\text{Et}_3\text{NH}][\text{BPh}_4]$ были получены катионные алкоксидные комплексы $(\text{Ph}_3\text{EO})_2\text{Dy}^+(\text{THF})_4[\text{BPh}_4]^-$ E = Si (1), Sn (2) (Схема 1).

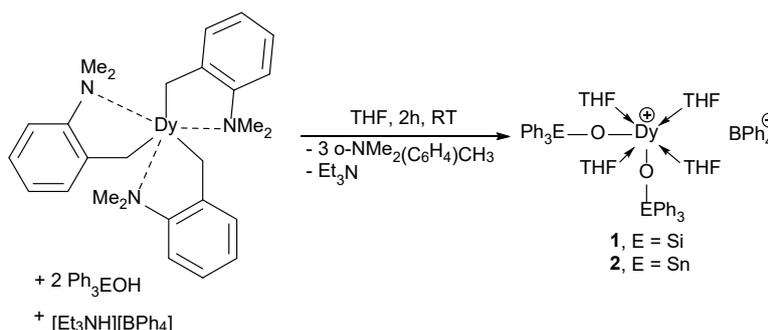


Схема 1.

Показано, что природа алкоксидного лиганда OR оказывает ключевую роль на строение и, как следствие этого, на магнитные свойства металлокомплексов. В комплексах **1** и **2** координационное окружение ионов Dy^{3+} имеет искаженную тетраэдрическую геометрию, однако в отличие от линейного катионного комплекса $[(\text{Ph}_3\text{CO})_2\text{Dy}(\text{THF})_4][\text{BPh}_4]$,^[1] анионные группы Ph_3SiO и Ph_3SnO занимают *μс*-положения октаэдра, образуя сильно изогнутые фрагменты RO-Dy-OR (102.5° и 105.2° соответственно).

Комплексы **1** и **2** проявляют свойства индуцированных полем мономолекулярных магнитов.

[1] J. Long, A. O. Tolpygin, E. Mamontova, K. A. Lyssenko, D. Liu, M. D. Albaqami, L. F. Chibotaru, Y. Guari, J. Larionova, A. A. Trifonov, *Inorg. Chem. Front.*, **2021**, 8, 1166.

Благодарности – работа выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 17-73-30036-П).

e-mail: toao2@yandex.ru, trif@iomc.ras.ru, jerome.long@umontpellier.fr



ДИАЛКИЛЬНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ИТТРИЯ И СКАНДИЯ, СОДЕРЖАЩИЕ БИ- И ТРИДЕНТАТНЫЕ АМИДИНАТНЫЕ ЛИГАНДЫ В КАТАЛИЗЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ИЗОПРЕНА И ГЕПТЕНА-1

А.О. Толпыгин^а, А.Д. Михайлычев^б

^а ФГБУН Институт металлоорганической химии им. Г. А. Разуваева РАН, Нижний Новгород, РФ

^б ННГУ им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, РФ

Полидиены и полиолефины находят широкое применение в различных областях индустрии. Разработка новых эффективных катализаторов, позволяющих получать полидиены, полиолефины и их сополимеры с заданными свойствами является важной проблемой, имеющей как фундаментальное, так и прикладное значение.

Была синтезирована серия новых диалкильных комплексов Y и Sc ($\{(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{NC}(\text{tBu})\text{N}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)\}$ Ln(CH₂SiMe₃)₂(THF)_n (Ln = Y, n = 1 (1); Ln = Sc, n = 1 (2)), $\{2\text{-[Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{]C}_6\text{H}_4\text{NC}(\text{tBu})\text{N}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)\}$ Sc(CH₂SiMe₃)₂ (3), $\{2\text{-[Ph}_2\text{P}(\text{NPh})\text{]C}_6\text{H}_4\text{NC}(\text{tBu})\text{N}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)\}$ Sc(CH₂SiMe₃)₂ (4)), содержащих би- и тридентатные амидинатные лиганды (Схема 1).

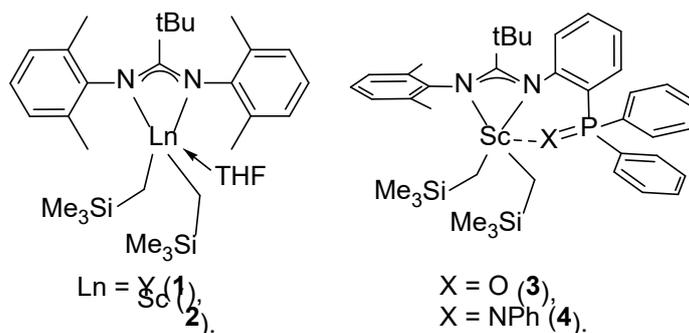


Схема 1.

Полученные диалкильные комплексы в составе трехкомпонентных каталитических систем (1-4)/borate/Al*i*Bu₃ (borate: [Ph₃C][B(C₆F₅)₄], [PhNHMe₂][B(C₆F₅)₄], [Ln]/[borate]/[Al*i*Bu₃]=1:1:10) позволяют достигать количественной конверсии 1000 эквивалентов изопрена за 3-60 минут. Образцы полиизопрена характеризуются высоким (до 87.4%) содержанием *cis*-1,4 звеньев в полимерной цепи и высокими значениями среднечисловых молекулярных масс ($M_n = 22.1\text{-}1826.8 \cdot 10^3$; $M_w/M_n = 3.05\text{-}8.92$).

Двух- ((1-4)/borate (borate: [Ph₃C][B(C₆F₅)₄], [PhNHMe₂][B(C₆F₅)₄]) и трехкомпонентные ((1-4)/borate/10 Al*i*Bu₃ (borate: [Ph₃C][B(C₆F₅)₄], [PhNHMe₂][B(C₆F₅)₄])) каталитические системы на основе комплексов 1-4 инициируют полимеризацию гептена-1 в мягких условиях (20 °С, раствор в толуоле) и позволяют достигать 30-100% конверсии 500 эквивалентов мономера за 24 часа. Были получены образцы полигептена, имеющего высокие молекулярные массы ($M_n = 11.7\text{-}190.2 \cdot 10^3$) и достаточно широкое молекулярно-массовое распределение ($M_w/M_n = 2.09\text{-}4.60$).

Благодарности – работа выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 20-73-10037).

e-mail: toao2@yandex.ru



КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА КОМПЛЕКСНОГО СОЕДИНЕНИЯ ХЛОРИДА ЦИНКА С 5-(3-ЙОДФЕНИЛ)-1,3,4-ОКСАДИАЗОЛИН-2-ТИОНОМ

Б.С. Торамбетов, С.Р. Раззокова, Ш.А. Кадирова, Н.А. Парпиев

Химический факультет, Национальный университет Узбекистана, Ташкент

Наличие нескольких донорных атомов, возможность таутомерии, многообразие межмолекулярных взаимодействий обуславливают необходимость применения рентгеноструктурного анализа при рассмотрении координационных соединений 5-(3-йодфенил)-1,3,4-оксадиазолин-2-тиона (L). Нами был расширен этот ряд и получены новые комплексные соединения с L и хлоридом цинка.

Комплекс представляет собой многомерный координационный массив с трехъядерными субъединицами Zn. Асимметричная единица состоит из ионов Zn, молекул воды и хлоридных анионных лигандов. Интересно, что ионы Zn имеют разные сферы координации. Детальный анализ длин связей и валентных углов в молекуле лигандов оксадиазолин-2-тионов указывает на типичные значения в пределах ошибки для комплексов.

В расшифрованной структуре трехъядерного полимерного комплекса цинка с L один из ионов цинка Zn(1), расположенный на оси второго порядка, координируется с двумя оксадиазольными группами и двумя мостиками, состоящими из молекул воды и хлорид-иона. Образующаяся тетраэдрическая координация ZnN(2)O(2) имеет значительные искажения, которые наиболее выражены в случае угла O(3A)-Zn(1)-O(3) 117,74° (9). Соседний ион Zn(2) связывает четыре различные функциональные группы, включающие один хлорид ион, один оксадиазолин, молекулу воды и донорный атом серы.

В данном случае также наблюдается искаженная тетраэдрическая геометрия (ZnNClSO) с углом O(3)-Zn(2)-N(1) 123,67° (7). Таким образом, три координационных тетраэдра Zn связаны в трехъядерную единицу, которая фиксируется мостиковыми связями через молекулы воды.

Как следствие образуется слоистая сетчатая структура, в которой мостиковые связи Zn-O и Zn-S и Zn-Cl стабилизируют упаковку молекул в кристалле. Аналогичная картина наблюдается для комплексов 5-(4-пиридил)-1,3,4-оксадиазол-2-тиола [1] типа в металлоорганических каркасах (metal-organic framework-MOF). Однако, в отличие от описанного MOF-полиядерного комплекса [2], в котором мостиковые связи осуществляются за счет гидроксильных групп-мостиков, которые могут стабилизировать полимерную структуры различных типов - 1D зигзаг, 2D сетка, 3D-слоистую структуры, наличие мостиковых молекул воды и хлорид-ионов приводят к стабилизации именно 3D-слоистой структуры при осуществлении принципов супрамолекулярной самоорганизации.

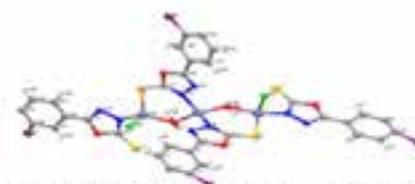


Рис. Структурная единица трехъядерного полимерного комплекса хлорида цинка с L

[1] Miao Du, Zhi-Hui Zhang, Xiao-Jun Zhao, *Am. chem. soc. Inorg. chem.*, **2006**, V.45, Iss.15, 5785-5792.

[2] Zhi-Hui Zhang, Yi-Ling Tian, Ya-Mei Guo, *Inorg. chimica Acta* **2007**, 360(8), 2783–2788.

e-mail: razzokova89@mail.ru, torambetov_b@mail.ru



СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ МЕТОДОМ РСА ПЯТИКООРДИНАЦИОННОГО КОМПЛЕКСА ХЛОРИДА CU(II) С 2-АМИНО-5-ЭТИЛТИО-1,3,4-ТИАДИАЗОЛОМ

Б.С. Торамбетов, А.К. Аташов, Ш.А. Кадилова

Химический факультет, Национальный университет Узбекистана, Ташкент

В продолжении работ [1] по изучению структуры и свойств комплексных соединений 3d-металлов с производными тиadiaзола нами синтезирован новый комплекс тетраакис(2-амино-5-этилтио-1,3,4-тиadiaзол)-хлоро-мед(II), имеющей по данным элементного анализа состав $[\text{CuL}_4\text{Cl}]\text{Cl}$, L-2-амино-5-этилтио-1,3,4-тиadiaзол.

Состав и строение синтезированного комплекса обсуждено на основании результатов элементного анализа и РСА.

Нами синтезирован комплекс состава M:Cl:L 1:2:4. Выход 92 %, Т.пл. 180-182 °С. Результаты элементного анализа, найдено/вычислено: С - 24.66/24.65 %, Н - 3.62/3.6 %, Cu - 8.15/8.21 %, N - 21.57/21.56 %, S - 32.91/32.86 % Cl - 9.10/9.11 %.

Кристаллографические данные: $\text{Cu}_1\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{N}_{12}\text{S}_8\text{Cl}_2$, $M = 471.4 \text{ г}\cdot\text{моль}^{-1}$, темно-зеленой кристаллы с тетрагональной сингонией, пространственная группа P4/ncc, $a = 12.277(2)$, $b = 12.277(2)$, $c = 21.269(4) \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, $V = 3206.0(12) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $D_{\text{cal}} = 1.615 \text{ г/см}^3$. Размеры кристалла: $0.19 \times 0.13 \times 0.07 \text{ мм}$.

Кристаллы $[\text{Cu}(\text{L})_4\text{Cl}]\text{Cl}$ имеют ион-молекулярное строение. Комплекс кристаллизуется в тетрагональной сингонии и в независимой части элементарной ячейки участвуют одна молекула лиганда L, ион металла Cu с кратностью 0.25 и ионы Cl в двух позициях с кратностью 0.25 (табл. 2). Последние находятся в частных позициях – на осях симметрии четвертого порядка и этим преобразованием формируется ион-молекулярный комплекс. В соединении $[\text{Cu}(\text{L})_4\text{Cl}]\text{Cl}$ координационную сферу комплексного полиэдра занимают четыре атома азота N^2 четырех гетероциклических лигандов (L), находящиеся в одной (координационной) плоскости. Плоские молекулы L расположены практически перпендикулярно к этой плоскости, но с небольшим скручиванием относительно него (плоскости атомов Cl^1CuN^2). При этом все амины *син*-расположены. Кроме того, один из ацидолигандов (Cl⁻-ион) втягивается в эту координационную сферу, а другой Cl⁻-ион вытеснен во внешнюю координационную сферу. Таким образом, внутренняя координационная сфера комплекса имеет форму тетрагональной пирамиды: в узлах его основания находятся атомы азота лигандов L, а на вершине пирамиды - ион хлора. Атом Cl¹ в свою очередь участвует в образовании внутримолекулярной водородной связи с H-атомами четырех аминов N^3 одновременно.

В кристаллической структуре $[\text{Cu}(\text{L})_4\text{Cl}]\text{Cl}$ кроме указанных выше внутримолекулярных водородных связей также имеются межмолекулярные H-связи. Второй ион хлора, находящийся во внешней сфере комплекса, связан водородной связью с другим (не участвующим во внутримолекулярной водородной связи) атомом H⁶ амина N^3 .

Внешний ион (Cl²) также находится на оси четвертого порядка, следовательно, этим преобразованием в кристаллической упаковке формируется слой, перпендикулярный к оси симметрии четвертого порядка.

[1] Torambetov B., Kadirova Sh., *Crystallographic Communications E, Acta Cryst.* **2019**, E75, 1239–1242

[2] Sheldrick, G.M., *Acta Cryst.* **2015**. Section C Str. Chem, C71(1), 3–8.

e-mail: torambetov_b@mail.ru

МЕХАНОХРОМИЗМ АНТРАЦЕНСОДЕРЖАЩИХ КОМПЛЕКСОВ ДИФТОРИДА БОРА

Г.О. Третьякова^{a,b}, Е.В. Федоренко^b, А.Г. Мирочник^b, И.В. Свистунова^a

^aДальневосточный федеральный университет, Владивосток, РФ

^bИнститут химии ДВО РАН, Владивосток, РФ

В последние годы наблюдается заметный рост числа публикаций, посвященных исследованию физико-химических свойств β -дикетонатов дифторида бора и их электронного строения [1,2]. Это связано в первую очередь с уникальными люминесцентными и фотохимическими свойствами этого интересного класса соединений: интенсивной люминесценцией растворов и кристаллов во всем видимом и ближнем ИК-диапазоне, способностью к формированию эксимеров и эксиплексов. [3, 4]. В данной работе проведено исследование способности антраценсодержащего β -дикетонатного комплекса (**1**) и его кетоиминатных аналогов (**2** и **3**) к механохромизму.

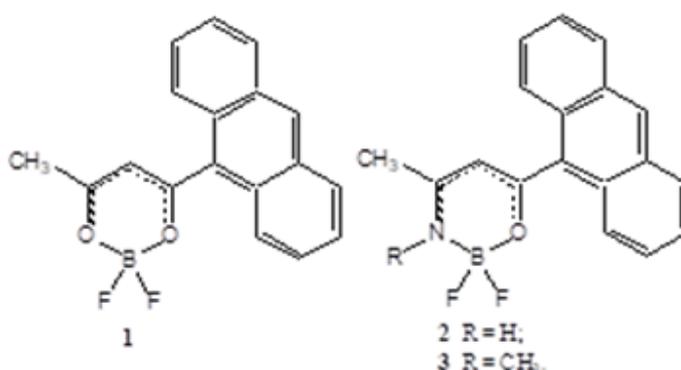


Схема 1. Структура антраценсодержащих комплексов дифторида бора

Установлено, что соединения **1-3** обладают механохромными свойствами, интенсивность которых зависит от особенностей кристаллической упаковки молекул **1-3**. Так для **1** и **2**, люминесценция кристаллов которых имеет эксимерную природу, растирание кристаллов приводит к гипсохромному смещению спектра люминесценции (на 20 и 10 нм, соответственно). При этом, для **2** изменения в спектре возбуждения люминесценции позволяют связать механизм механохромизма с уменьшением размера агрегатов при растирании. Несколько иная картина наблюдается при растирании кристаллов **3**, особенности молекулярного строения которого препятствуют эффективному перекрытию молекул в кристалле и образованию эксимеров. При растирании кристаллов **3** в спектре люминесценции появляется новая полоса при 550 нм, которую можно отнести к эмиссии эксимеров, возникающих в кристалле в результате механического воздействия.

[1] A. First, B. Second and C. Third, *Abbreviated Journal Name*, **2020**, *12*, 345-350.

[1] C Qian, G. Hong, M. Liu, *Tetrahedron*, **2014**, *70*, 3935-3942.

[2] A. D'Aléo, V. Heresanu, M. Giorgi, *J. Phys. Chem. C*, **2014**, *118*, 1906-1918.

[3] B.V. Bukvetskii, E.V. Fedorenko, A.G. Mirochnik *J. Struct. Chem*, **2010**, *51*, 545-551.

[4] Y.L. Chow, C.I. Johansson, *J. Phys. Chem*, **1995**, *99*, 17558-17565.

Благодарности – работа выполнена при поддержке Российского Фонда Фундаментальных исследований, проект № 19-03-00409

e-mail: tretyakova.go@dvvu.ru



ГЕТЕРОЛИГАНДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ КОБАЛЬТА(II) С ГИДРАЗИДАМИ НЕКОТОРЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ КИСЛОТ И *L*-ГИСТИДИНОМ

Н.В. Трошанин, Т.И. Бычкова

*Химический институт им. А.М. Бутлерова Казанского (Приволжского)
федерального университета, Казань, Россия*

Одно из перспективных и интенсивно разрабатываемых в настоящее время направлений современной био-неорганической и биокордационной химии посвящено исследованию гетеролигандных комплексов $3d$ -металлов с N,O-донорными органическими лигандами, в частности с гидразидами кислот и аминокислотами. В настоящей работе методом спектрофотометрии с привлечением математического моделирования (программа SPSS [1]) изучено комплексообразование в тройных системах кобальт(II) – гидразид бензойной(L)/ *n*-метоксибензойной (анисовой, L'), *o*-гидроксibenзойной (салициловой, L»H₂)/ кислоты – *L*-гистидин (HisH) в водном растворе на фоне 0.1 М нитрата калия. Соотношение концентраций металл / гидразид / аминокислота были заданы равными 1:1:1 и 2:1:1.

В диапазоне pH 1.0–5.5 обнаружены гетеролигандные комплексы состава 1:1:1. Максимальные доли накопления комплексов $\text{CoL}(\text{HisH})^{2+}$, $\text{Co}(\text{L}')(\text{HisH})^{2+}$, $\text{Co}(\text{L}\gg\text{H}_2)(\text{HisH})^{2+}$ соответственно равны 0.38 (pH 4.86), 0.35 (pH 4.92), 0.21 (pH 4.09), а комплексов $\text{CoL}(\text{His})^+$, $\text{Co}(\text{L}')(\text{His})^+$, $\text{CoHisH}(\text{L}\gg\text{H})^+$ – 0.29 (pH 5.20), 0.35 (pH 5.24), 0.17 (pH 4.53). Биядерных комплексов не найдено. При pH ≥ 5.5 комплексообразование в указанных гетеролигандных системах осложнено целым рядом процессов: взаимодействием с кислородом, которое может привести к образованию оксигенированных комплексных форм, в том числе биядерных, или к необратимому окислению Co(II) до Co(III), а также образованием гидроксокомплексов или труднорастворимых в воде соединений.

Устойчивость гетеролигандных комплексов с гидразидом *o*-гидроксibenзойной кислоты выше, чем с гидразидами *n*-метоксибензойной и бензойной кислот, что связано с уменьшением электронодонорных свойств гидразидов в этой последовательности. Сопоставление величин $\Delta\lg K$, рассчитываемых как разность между константами устойчивости смешанного и двух соответствующих ему простых комплексов, со статистическим значением ($\Delta\lg K_{\text{стат}} = -0.38$ [2]) выявляет экстрастабилизацию гетеролигандных комплексов. Сильнее всего это заметно для формы $\text{Co}(\text{L}\gg\text{H}_2)(\text{HisH})^{2+}$ ($\Delta\lg K = 1.94$). Причиной экстрастабилизации, вероятнее всего, является специфическое межлигандное взаимодействие во внутренней координационной сфере комплексов.

Как показали квантово-химические расчёты структуры $\text{CoHisH}(\text{L}\gg\text{H})(\text{H}_2\text{O})_2^+$, лиганды в этом комплексе вряд ли способны к непосредственному контакту, поэтому стабилизирующее межлигандное взаимодействие, о котором говорилось выше, сводится в этом октаэдрическом комплексе, по-видимому, к так называемому *d*- π -взаимодействию с переносом электронной плотности с *p*-орбитали атома кислорода карбонильной группы гидразида через *d*-орбиталь иона металла на π -акцепторную систему имидазольного фрагмента гистидина. Определённый вклад в стабилизацию может вносить также наличие ионной связи между кобальтом(II) и анионом гидразида салициловой кислоты.

[1] Сальников Ю.И., Глебов А.Н., Девятков Ф.В. Полиядерные комплексы в растворах. – Казань: Изд-во Казанск. ун-та, 1989. – 288 с.

[2] Бек М., Надьпал И. Исследование комплексообразования новейшими методами. – М.: Мир, 1989. – 413 с.

e-mail: NiVTroshanin@kpfu.ru, tamara.bychkova@kpfu.ru



ЗАВИСИМОСТЬ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК МЕМБРАН НА ОСНОВЕ КЛАСТЕРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ БОРА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕСТНЫХ АНЕСТЕТИКОВ ОТ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ПЛАСТИФИКАТОРА

Е.С. Турышев, А.В. Копытин, А.С. Кубасов

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, Москва, РФ

Сенсоры на основе *клозо*-декабората обладают ионной проводимостью к органическим ионам, более того, было показано, что модификация сульфанил-*клозо*-декабората [1] позволяет получать ионные ассоциаты для количественного определения лекарственных средств [2].

Полученные мембраны на основе $[\text{LidH}][\text{B}_{10}\text{H}_9\text{S}(\text{C}_{18}\text{H}_{37})_2]$ обладают высокой селективностью по отношению к лидокаину гидрохлориду и низкий предел обнаружения ($\text{Ldk} = 3,5 \cdot 10^{-8} \text{ M}$) с диапазоном линейного отклика $\text{p}[\text{LidH}^+] = 2 - 7$ при угловом наклоне электродной характеристики 57 ± 1 мВ. Оптимизируя состав мембраны было установлено, влияние потенциометрических характеристик сенсоров от используемого пластификатора. Разработанные электроды могут быть рекомендованы для определения лидокаина водных растворах в присутствии избытков катионов щелочных и щелочноземельных металлов.

Критические характеристики отклика Lid-сенсоров, содержащих различные пластификаторы ($\text{pH } 6,0 \pm 0,2$; 25 o C).

Пластификатор	Электродная функция	Коэффициент Корреляции, R^2	Диапазон линейности, М	Предел обнаружения, М
DBP	$\Delta E = 57.3 \log C + 322.9$	0.9997	$1 \times 10^{-7} - 1 \times 10^{-2}$	3.5×10^{-8}
BPA	$\Delta E = 57.7 \log C + 349.5$	0.9999	$1 \times 10^{-7} - 1 \times 10^{-2}$	5.4×10^{-8}
ENPh	$\Delta E = 56.7 \log C + 335.1$	0.9991	$1 \times 10^{-5} - 1 \times 10^{-2}$	2.5×10^{-6}
NPOE	$\Delta E = 40.6 \log C + 229.7$	0.9981	$1 \times 10^{-5} - 1 \times 10^{-2}$	7.0×10^{-6}

[1] A.S. Kubasov, E.Yu. Matveev, E.S. Turyshev, I.N. Polyakova, A.I. Nichugovskiy, K.Yu. Zhizhin, N.T. Kuznetsov, *Inorganica Chimica Acta*. **2018**, 477, 277.

[2] A.S. Kubasov, E.S. Turishev, A.V. Kopytin, L.K. Shpigun, K.Yu. Zhizhin, N.T. Kuznetsov, *Inorganica Chimica Acta*. **2021**, 514, 11992.

Благодарности – работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований

e-mail: tyrishev@gmail.com



РАСТВОРИМОСТЬ АЦЕТИЛФЕРРОЦЕНА И ДИАЦЕТИЛФЕРРОЦЕНА В СМЕШАННЫХ ВОДНО-ТЕТРАГИДРОФУРАНОВЫХ РАСТВОРАХ

П.В. Фабинский

*Сибирский государственный университет науки и технологий им. М.Ф. Решетнева,
Красноярск, РФ*

В продолжении нами исследованной растворимости ферроцена и некоторых его кислородсодержащих производных [1-3] в ряду растворителей различной природы определена равновесная концентрация ацетил- (АФ) и диацетилферроцена (ДАФ) в смешанных водно-тетрагидрофурановых растворителях при температуре 298 К. Тетрагидрофуран сопоставим по полярности с изученными ранее нами средами, тем не менее, имеет свои особенности, что вызывает интерес, так как является особенным.

Изучение осуществлялось методом изотермического насыщения растворов с использованием шейкера, совмещенного с термостатом и водяной баней, до установления равновесия в системе. Содержание АФ и ДАФ в растворах было определено спектрофотометрическим методом. Растворы тетрагидрофурана (ТГФ) с водой, в которых была изучена растворимость, приготовлены с мольными долями (N) органического компонента от 0,1 до 0,7. Результаты измерений растворимости (S) в моль/л представлены в таблице.

N(ТГФ)	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7
-lgS (АФ)	1,39	0,82	0,65	0,44	0,19	0,09	0,01
-lgS (ДАФ)	1,58	1,12	0,99	0,91	0,76	0,65	0,54

Таблица. Логарифм растворимости ($\lg S \pm 0,02$) АФ и ДАФ в смесях вода-ТГФ при различных концентрациях и температуре 298 К

Как видно из табличных данных с увеличением содержания ТГФ в составе смешанного растворителя растворимость как АФ, так и ДАФ увеличивается. Аналогичная закономерность в растворимости изученных соединений наблюдается в смесях воды с ДМФА. Это можно объяснить как одинаковой апротонной природой органических соразтворителей, так и близостью по значениям полярности этих растворителей. Хотя, следует отметить, и различие в ходе процесса растворения. Для выявления этого различия предполагается изучение растворимости и при других температурах и расчете термодинамических параметров этого процесса.

[1] Е.В. Тетенкова, П.В. Фабинский, В.А. Федоров, В.Г. Кулебакин, В.А. Парфенов, В.А. Федоров, *Известия вузов. Химия и химическая технология*, **2008**, *10*, 36-38.

[2] Е.В. Тетенкова, Ф.А. Бурюкин, В.П. Твердохлебов, В.А. Федоров, В.А. Парфенов, П.В. Фабинский, *Известия вузов. Химия и химическая технология*, **2008**, *10*, 39-41.

[3] А.В. Захаренко, П.В. Фабинский, О.М. Баталова, В.П. Твердохлебов, В.А. Федоров, *Ж. общей химии*, **2003**, *1*, 74-78.

e-mail: pvfab@ngs.ru

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СОЛЕЙ НА ОСНОВЕ АНИОНОВ ОРГАНИЧЕСКОГО КРАСИТЕЛЯ ТРАНС-ПЕРИНОНА

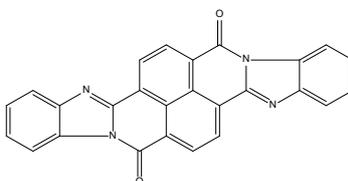
М.А. Фараонов^a, Н.Р. Романенко^a, А.В. Кузьмин^b, Д.В. Конарев^a

^aИнститут проблем химической физики РАН, Черноголовка, РФ

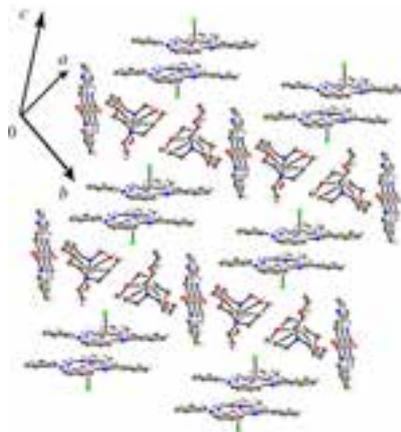
^bИнститут физики твердого тела РАН, Черноголовка, РФ

Полициклические π -сопряженные молекулы традиционно используются как красители и пигменты. Однако в последнее время такие соединения все чаще используются как материалы для устройств органической электроники [1, 2].

В этой работе мы исследовали восстановление *транс*-перинона в различных условиях.



Впервые получены и охарактеризованы монокристаллы солей {криптанл(K^+)}[перинон $^{\cdot-}$] (**1**) и {PPN $^+$ }₂[перинон $^{2-}$] $\cdot 2C_6H_4Cl_2$ (**2**), содержащие радикал-анионы и дианионы красителя, соответственно. Соли имеют слоистое строение. Радикал-анионы перинон $^{\cdot-}$ образуют димеры с π - π взаимодействиями в **1**, при этом дианионы перинон $^{2-}$ в **2** полностью изолированы друг от друга. Димеры [perinone $^{\cdot-}$]₂ имеют триплетное возбужденное состояние при температурах выше 50 К с сильным магнитным взаимодействием спинов ($J/k_B = -38$ К).



Получены кристаллы смешанной соли {криптанл(K^+)}[(перинон)_{0,5}(Ga^{III}ClPc)] $^{\cdot-} \cdot 3C_6H_4Cl_2$ (**3**), содержащей два анионных хромофора. Радикал-анионы perinone $^{\cdot-}$ изолированы, в то время как фталоцианины образуют димеры с π - π взаимодействиями. Димер содержит один спин $S=1/2$, в димерах наблюдаются довольно сильные магнитные взаимодействия с $\Theta = -24$ К.

Таким образом, анионные формы органического красителя *транс*-перинона могут быть получены в кристаллическом виде. *Транс*-перинон является перспективным соединением для получения координационных комплексов с металлами или соединений, содержащих другие хромофоры.

[1] M. Stępień, E. Gońka, M. Żyła and N. Sprutta, *Chem. Rev.*, **2017**, *117*, 3479–3716.

[2] W. Kaim and G. K. Lahiri, *Coord. Chem. Rev.*, **2019**, *393*, 1–8.

Благодарности – работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ для государственной поддержки молодых российских ученых - кандидатов наук (грант МК-460.2020.3, соглашение № 075-15-2020-079).

e-mail: maksimfaraonov@yandex.ru, nikita.romanov796@mail.ru, kuzminav@issp.ac.ru, konarev3@yandex.ru



П – СТЕКИНГ КАК ОСНОВНОЙ МЕХАНИЗМ ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ И ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ БИЯДЕРНОГО КАРБОКСИЛАТА $(bath)_2Eu_2(piv)_6$

И.Г. Фомина^a, Ю.С. Заворотный^b, М.Н. Бочкарев^c, А.П. Пушкарев^d,
М.В. Федин^e, И.Л. Еременко^a

^aИОНХ РАН, Москва, РФ

^bНИИЯФ МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, РФ

^cИМХ РАН, Нижний Новгород, РФ

^dУниверситет ИТМО, Санкт-Петербург, РФ

^eМТЦ СО РАН, Новосибирск, РФ

Методами абсорбционной, люминесцентной, ЭПР и ДЭЯР спектроскопии изучены фото- и электрофизические свойства и механизм генерации дополнительных носителей заряда в кристаллических структурах комплекса $(bath)_2Eu_2(piv)_6$, где $piv = (CH_3)_3CCO_2^-$ и $bath = 4,7$ -дифенил-1,10-фенантролин [1], и поликристаллах $bath$. Межмолекулярные $\pi \dots \pi$ взаимодействия между лигандами $bath$ соседних комплексов $(bath)_2Eu_2(piv)_6$ или соседних молекул $bath$ (C...C контакты короче 3.5 Å) приводят к переносу электрона (stacking-induced charge-transfer) между нековалентно связанными хромофорами $bath$ и появлению, обусловленного этим эффектом, дополнительного возбужденного состояния. Появление в спектрах люминесценции $(bath)_2Eu_2(piv)_6$ образованных узкими полосами электронных переходов иона Eu^{3+} ($^5D_0 \rightarrow ^7F_J$, J=0-4), конкурирующего канала релаксации энергии возбуждения эксимерообразующих димеров $bathbath^*$ (широкая полоса излучения в зеленой области спектра) обеспечивает характеристическое изменение спектра люминесценции (рис. 1). По данным ДЭЯР поликристаллов $bath$ после экспозиции под УФ излучением образуются обменно-связанные пары анион-радикал + катион-радикал. Таким образом, полиморфы $(bath)_2Eu_2(piv)_6$ ($Q_{Ln}^I \sim 60\%$) [1], перспективны для дизайна люминесцентных материалов, например, УФ экспозиметров и электрохромных композитов.

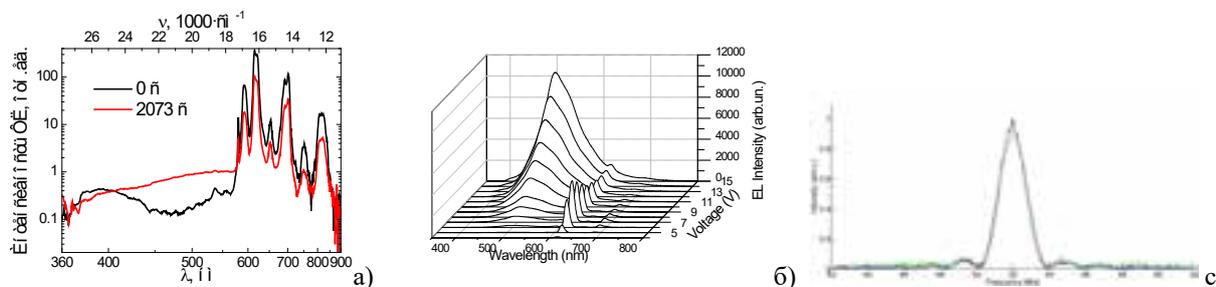


Рис.1. Спектры фотолюминесценции до (—) и после (—) экспозиции под УФ излучением (а) и зависимость формы спектра электролюминесценции от приложенного напряжения (б) комплекса $(bath)_2Eu_2(piv)_6$; спектры импульсного ДЭЯР Q-диапазона поликристаллов $bath$ после экспозиции под УФ излучением экспериментальные (—) и (—) модельные (с).

[1] I.G. Fomina, A.B. Ilyukhin, Yu.S. Zavorotny, V.I. Gerasimova, I.V. Taidakov, N.P. Datskevich, A.G. Vitukhnovskii, Zh. V. Dobrokhotova and I.L. Eremenko, *Polyhedron*, **2017**, 129, 105-113.

Благодарности – работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №№ 19-03-00252)

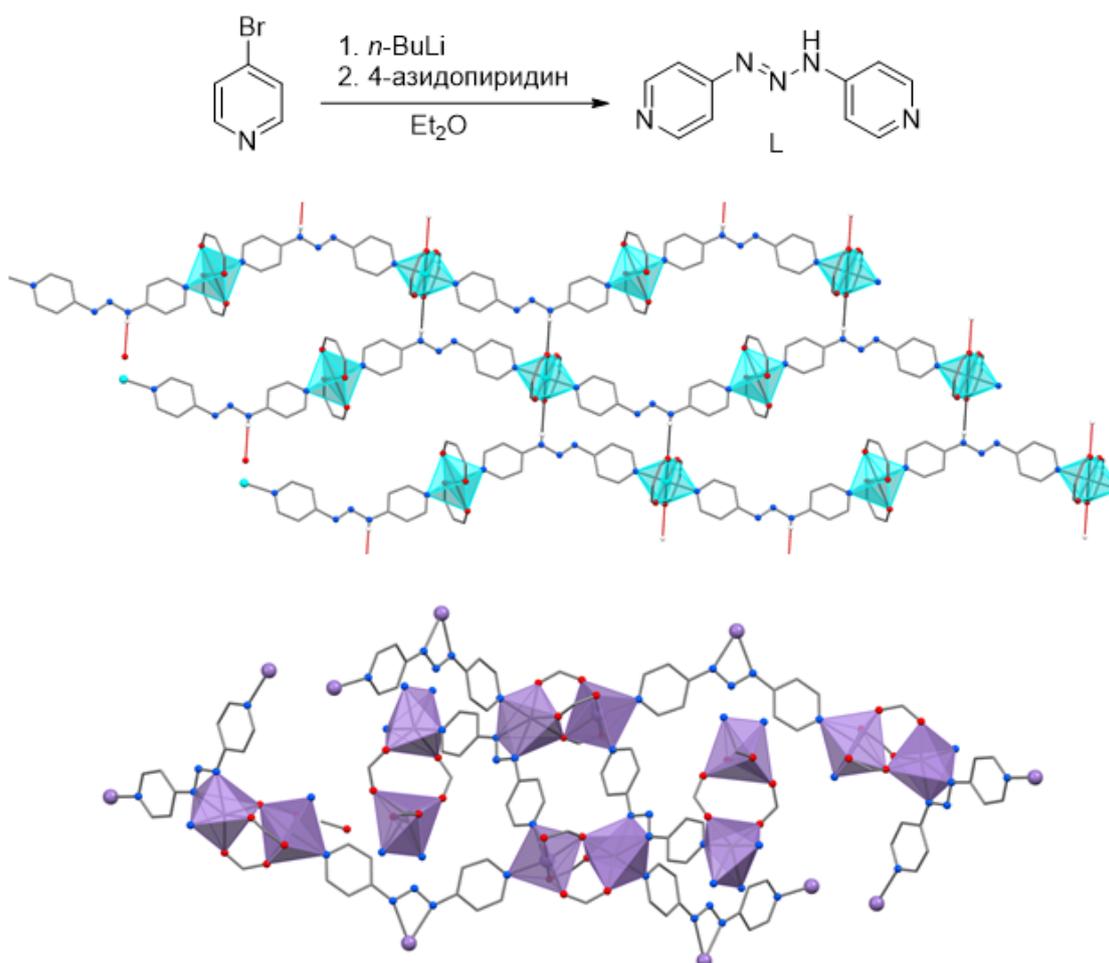
e-mail: fomina@igic.ras.ru, uncleura@raven.phys.msu.ru, mboch@iomc.ras.ru, anatoly.pushkarev@metalab.ifmo.ru, mfedin@tomo.nsc.ru, ilerem@igic.ras.ru

НОВЫЕ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ

Е.Ю. Фурсова, С.Е. Толстикова, Г.В. Романенко, В.И. Овчаренко

Институт «Международный томографический центр» СО РАН, Новосибирск, РФ

Разработан синтез 1,3-ди(4-пиридил)триазена (L), строение которого приведено на рисунке. Молекула содержит плоский фрагмент $\{C-N=N-N(H)-C\}$; в твердой фазе L соединены в ленты водородными связями $N-H \dots N_{py}$. Показано, что L – многофункциональный линкер. При взаимодействии с бисхелатами металлов, такими, например, как $Cu(hfac)_2$, он способен выполнять дитопную мостиковую функцию, при реализации которой образуются полимерные цепи, сшивающиеся в структуру более высокой размерности за счёт образования межцепочечных H-связей фрагментами $-N=N-N(H)-$. При депротонировании триазенового фрагмента L выполняет тритопную функцию, образуя структуры высокой размерности, которые содержат полости, способные включать молекулы растворителя.



Благодарности – исследование выполнено при поддержке РФФИ (грант 18-29-04002).

e-mail: Elena.Fursova@tomo.nsc.ru



СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ Eu(III) И Gd(III) С НЕКОТОРЫМИ АМИНОКИСЛОТАМИ

С.С. Хасаева, В.Т. Панюшкин

Кубанский государственный университет, г. Краснодар, РФ

Редкоземельные элементы – эффективные спектральные зонды при разработке векторной (направленной) доставки лекарственных веществ в живые системы. Нами показано, что при комплексообразовании с аминокислотами вопрос о координации ионов лантаноидов является дискуссионным, ион лантаноида при взаимодействии с аминокислотой способен вытеснить протон аминогруппы с образованием хелатного цикла. Карбоксильные группы аминокислот связываются в кристаллической структуре с ионами РЗЭ либо бидентатно-циклической связью, либо бидентатно– или тридентатно– мостиковыми связями.

В настоящее время отмечается повышенный интерес к этой проблеме в связи с изучением супрамолекулярных комплексов РЗЭ с аминокислотами и некоторыми циклодекстринами (CD), которые могут обладать важными фармакологическими свойствами. В этом случае знание структуры комплексных соединений РЗЭ – аминокислота очень важно для оценки возможного вхождения «гостя» – бинарного комплекса в полость «хозяина» – циклодекстрина, а редкоземельный зонд можно использовать как спектральную метку, с помощью которой отслеживают доставку «гостя» в биологических системах. В связи с этим был проведен синтез комплексов Eu(III) и Gd(III) с глицином и L-фенилаланином и их изучение методами РСА, термогравиметрии, ИК и люминесцентной спектроскопии. Из спектров люминесценции видно, что при фотовозбуждении образца комплексного соединения наблюдается характерное для европия (III) красное свечение. В спектре присутствуют основные для европия (III) полосы люминесценции, три из которых являются наиболее интенсивными: $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ (~592 нм), $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (~612 нм) и $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ (~698 нм) электронные переходы европия. Полосы люминесценции уширены, что объясняется несимметричностью координации. По данным РСА комплексное соединение $\text{EuCl}_3 \cdot 3\text{Gly} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ имеет орторомбическую сингонию и цепную структуру.

По данным термогравиметрии образование тройного комплекса включения способствует связыванию воды в молекуле CD, но уменьшает термическую способность самого CD, что проявляется в двух экзоэффектах при 336 °С и 489 °С. В ИК-спектрах тройных комплексов содержатся полосы поглощения, характерные как для CD, так и для молекулы «гостя» бинарного комплекса. По данным твердотельного ЯМР ^{13}C и ROESY спектров в тройном комплексе молекула аминокислоты инкапсулирована в полость β -циклодекстрина. Аминокислота координирует Eu(III) за счет карбоксильной группы, которая находится за пределами полости CD. По данным ЭПР спектров Gd(III) происходит распределение растворенного бинарного комплекса и его вхождение в полость CD, что сопровождается образованием межмолекулярных контактов, водородных связей и гидрофобных взаимодействий.

e-mail: panyushkin@chem.kubsu.ru, justchemist@mail.ru

EFFECT OF COBALT (II, III) COMPLEXES WITH DERIVATIVES OF PIPERIDINE-1-CARBODITHIOIC ACID ON GERMINATION ENERGY AND SIMILARITY OF WINTER WHEAT SEEDS

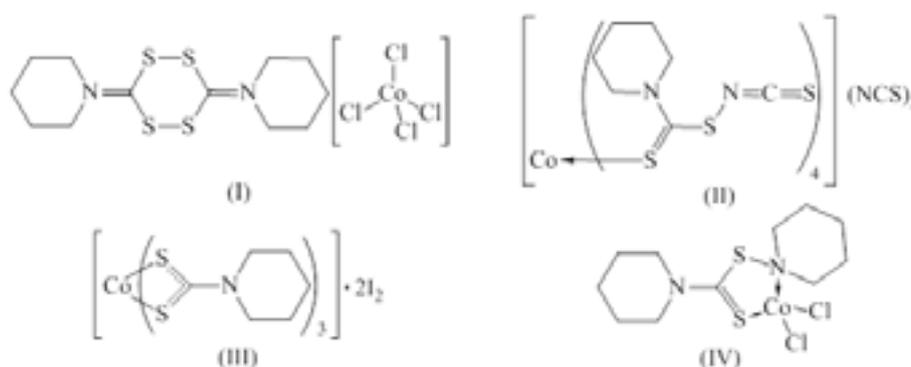
N. Khitrich^a, G. Masanovets^b, A. Pesaroglo^c, I. Seifullina^a, N. Shmatkova^a

^a*Odessa I.I. Mechnikov National University, Odessa, Ukraine*

^b*Odessa Polytechnic State University, Odessa, Ukraine*

^c*Odessa State Agrarian University, Odessa, Ukraine*

Dithiocarbamic acid derivatives find practical application in various fields, which determines the sustained interest in these compounds. In this work, we synthesized and characterized by elemental and X-ray phase analysis, conductometry, IR and electron spectroscopy, magnetochemistry, and derivatography complexes I-IV:



The study of the effect of complexes I-IV on the germination energy and seed germination was carried out on the seeds of winter wheat cultivar "Odessa semi-dwarf" in laboratory and field conditions. The main method of laboratory research was the biological method of germinating seeds in a humid chamber, with the help of which the germination energy, anti-stress factor and laboratory germination were determined. The seeds were preliminarily treated with solutions of complexes ($C = 4 \cdot 10^{-5}$ mol/l). Consumption rate – 0.2 l/t. Water was used as a control. Field trials were carried out on plots of 5 m², the seeding rate was 3.2 million seeds per hectare, the row spacing was 15 cm, the seeding depth was 5 cm. The results of the research are shown in the table:

Variant	Germination energy, %	Antistress factor, %	Laboratory germination, %	Field germination, %	Number of seedlings, pcs / running, m	Standing density, mln pcs / ha
Control	71	80	85.0	77.0	37	2.4
I	82	84	92.0	83.3	40	2.6
II	89	91	93.5	87.5	42	2.8
III	44	58	73.3	68.8	33	2.2
IV	69	89	90.8	85.4	41	2.7

The greatest positive effect was obtained when using complex II.

e-mail: khitrich@ukr.net



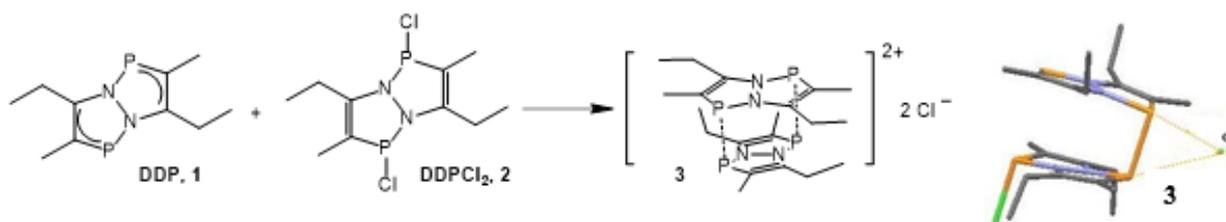
БАЛАНС НЕКОВАЛЕНТНЫХ P...P, P-ГАЛОГЕН И π - π ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В 3a,6a-ДИАЗАДИФОСФАПЕНТАЛЕНАХ ДВУХПАЛУБНОГО ТИПА

А.В. Христолюбова, Ю.С. Панова, В.В. Сущев, А.Н. Корнев

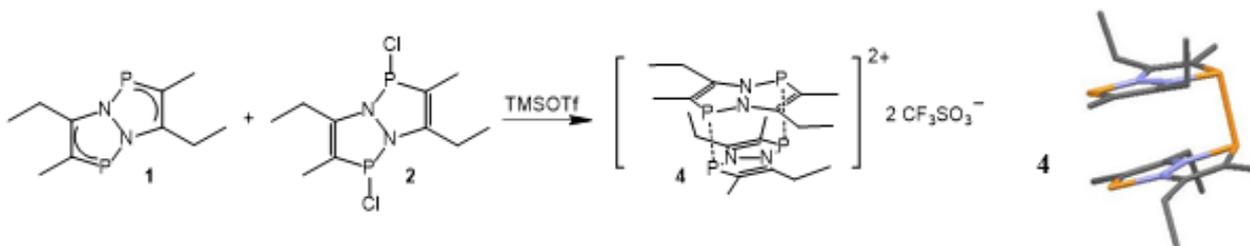
*Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук,
Нижний Новгород, Россия*

3a,6a-Диаза-1,4-дифосфапенталены (DDP) – уникальные системы, которые могут существовать в виде двух форм: фосфоразотистых гетероциклов и стабилизированных фосфиниденов [1]. При восстановлении дихлоридов DDP металлическим магнием был обнаружен промежуточный продукт, содержащий один атом хлора на фрагмент DDP.

Такой же продукт образуется при взаимодействии дихлор-производного (DDPCl₂) с восстановленной формой (DDP) в хлористом метиле. Рентгеноструктурный анализ показал образование двухпалубного DDP (**3**) с удлинненными связями P-P между палубами (2.416 и 3.259 Å) и нековалентными связями P...Cl (2.793 и 3.312 Å). Несмотря на неэквивалентность атомов фосфора в молекуле **3**, в спектре ЯМР ³¹P наблюдается синглет при 143 м.д.



Замена атомов хлора на трифлатную группу при обработке TMSOTf приводит к образованию (DDP)²⁺(OTf)₂⁻ (**4**) с высоким выходом (~95%).



В спектрах ЯМР ³¹P соединение **4** имеет узкий синглет при 109 м.д., свидетельствующий об эквивалентности атомов фосфора.

Строение соединений **3** и **4** в растворе определяется балансом нескольких факторов: пространственным взаимодействием π -систем двух однозарядных η^5 -электронных DDP-фрагментов, образующих в целом 18-электронную систему; возможностью образования ковалентной связи P-P между DDP-фрагментами; природой аниона. Галогенид-ионы образуют мостик между атомами фосфора, в то время как трифлат-анионы не принимают участия в координации.

[1] A.N. Kornev, Yu.S. Panova, et al, *Inorg. Chem.* **2019**, 58, 16144-16153

Благодарности – работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант 19-13-00400)

e-mail: saschulka93@mail.ru



СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ С ГИДРАЗОНАМИ ФУРАН(ТИОФЕН) КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ 2-N-ТОЗИЛАМИНОБЕНЗАЛЬДЕГИДА

**Б.В. Чальцев^а, А.С. Бурлов^а, В.Г. Власенко^б, Ю.В. Кошкин^а, А.А. Колодина^а,
Е.В. Коршунова^а, В.А. Лазаренко^в, В.Н. Хрусталёв^{г,д}**

^аНИИ физической и органической химии ЮФУ, Ростов-на-Дону, Россия

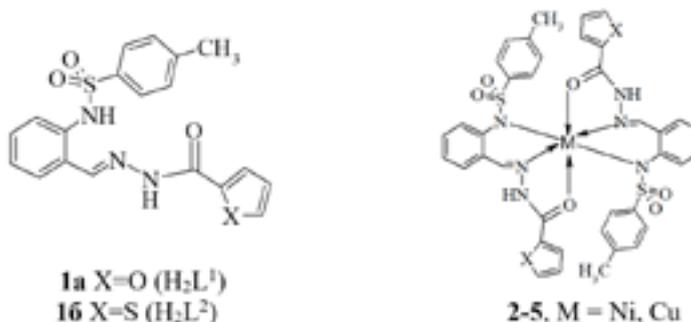
^бНИИ физики ЮФУ, Ростов-на-Дону, Россия

^вНИЦ «Курчатовский институт», Москва, Россия

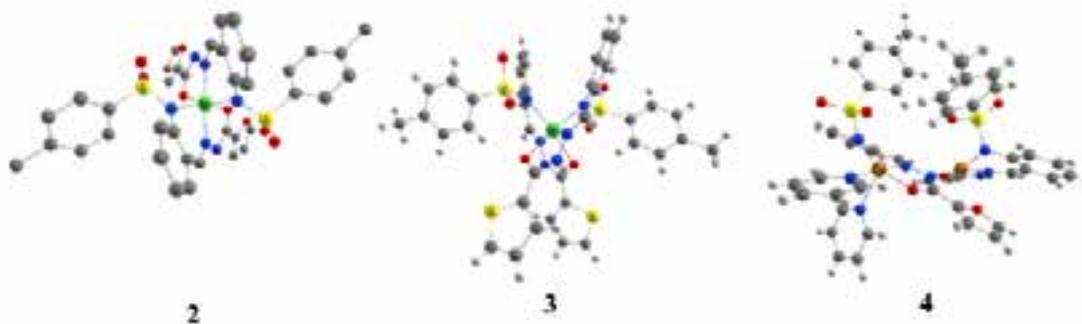
^гРоссийский университет дружбы народов, Москва, Россия

^дИнститут органической химии им.Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия

Конденсацией 2-(N-тозиламино)бензальдегида с гидразидами фуран и тиофенкарбонowymi кислотами получены гидразоны **1a** (H_2L^1), **1b** (H_2L^2) и комплексы Cu(II), Ni(II) на их основе состава NiL^1_2 (**2**), NiL^2_2 (**3**), $Cu_2L^1_2Py_2$ (**4**), CuL^1bipy (**5**).



Строение **1a** и **1b** установлено методами ИК, 1H ЯМР-спектроскопии. Методом РСА установлено строение бисхелатных комплексов **2-5**. Лиганды **1a** и **1b** координируют к металлу атомами азота азометинового и тозиламинного фрагментов, а также двумя атомами кислорода гидразонных фрагментов лигандов в кето-форме с реализацией двух шестичленных и двух пятичленных металлоциклов.



В комплексе **4** при образовании аддукта с двумя молекулами пиридина образуется димерная структура за счет депротонирования одного из атомов азота гидразонного фрагмента лиганда. В этом случае реализуется смешанная кето-енольная координация.

Благодарности – работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (Государственное задание в области научной деятельности Южного федерального университета, проект № 0852-2020-0031).

e-mail: chalcev@sfedu.ru



СПИНОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В КАТЕХОЛАТНЫХ КОМПЛЕКСАХ ЖЕЛЕЗА(III) С ТРИС(2-ПИРИДИЛМЕТИЛ)АМИНОМ

**М.Г. Чегерев^a, А. Стариков^a, С. Кубрин^b, П. Васильев^c, Н. Ефимов^c,
А. Гуда^d, А. Солдатов^d**

^aНИИ физической и органической химии Южного федерального университета, Ростов-на-Дону, РФ

^bНИИ физики Южного федерального университета, Ростов-на-Дону, РФ

^cИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, РФ

^dМеждународный исследовательский институт интеллектуальных материалов Южного федерального университета, Ростов-на-Дону, РФ

Разработка новых материалов, способных послужить основой устройств молекулярной электроники и спинтроники, является актуальным направлением современной координационной химии. Координационные соединения с открытой электронной оболочкой, обладающие варьируемыми в зависимости от приложенных внешних воздействий магнитными свойствами, находят применение в качестве структурных блоков молекулярных переключателей и спиновых квантовых битов [1].

Спин-кроссовер [2] и редокс-изомерия (или валентная таутомерия) [3] являются наиболее эффективными и изученными механизмами переключения спиновых состояний комплексов переходных металлов. Явление спин-кроссовера, заключающееся в перестройке d-электронов внутри электронной оболочки иона металла между его низкоспиновым и высокоспиновым состояниями, в основном наблюдается в комплексах железа с N_6 или N_4O_2 лигандным окружением. С другой стороны, валентная таутомерия – внутримолекулярный процесс обратимого переноса электронов между ионом металла и редокс-активным лигандом – наиболее детально изучен в комплексах с *o*-бензохинонами.

В настоящей работе с целью поиска новых магнитно-активных соединений проведено квантово-химическое моделирование, синтез и физико-химические исследования ионных комплексов железа(III) с трис(2-пиридилметил)аминовыми основаниями и пирокатехиновыми лигандами; в качестве внешнесферных противоионов использованы ClO_4^- , BF_4^- , BPh_4^- , PF_6^- . Согласно полученным данным, изученные координационные соединения демонстрируют феномен спин-кроссовера в кристаллической фазе.

[1] O. Sato, *Nature Chem.*, **2016**, 8, 644-656.

[2] M.A. Halcrow, *Spin-Crossover Materials: Properties and Applications*, John Wiley&Sons, Chichester, **2013**.

[3] T. Tezgerevska, K. Alley and C. Boskovic, *Coord. Chem. Rev.*, **2014**, 268, 23-40.

Благодарности – работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-02-40029).

e-mail: mchegerev@sfedu.ru



СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСА ВКЛЮЧЕНИЯ N-(N-ПРОПИЛПИРРОЛИДИН)-2-ФЕНИЛИНДОЛА С В-ЦИКЛОДЕКСТРИНОМ

А.В. Чемоданова^a, М.В. Папезжук^a, В.А. Волынкин^a, П.А. Галенко-Ярошевский^b

^a*Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия*

^b*Кубанский государственный медицинский университет, Краснодар, Россия*

Циклодекстрины относятся к классу природных олигосахаридов и имеют сложное циклическое строение. По форме они напоминают полый усеченный конус. Благодаря своей уникальной структуре они могут образовывать соединения включения. В таких соединениях молекулы циклодекстрина выступают в роли «хозяина», который способен включать в свою внутреннюю полость молекулы «гостя». Использование циклодекстринов в фармацевтической промышленности помогает улучшить свойства включенных в полость лекарственных препаратов, увеличить их водорастворимость, биодоступность, биологическую активность, уменьшить токсическое действие на организм.

Соединение N-(N-пропилпирролидин)-2-фенилиндол (SS-68) является перспективным лекарственным средством, проявляющее кардиофармакологическую, противовоспалительную и анальгетическую активность [1]. Комплекс включения β -циклодекстрина (β -ЦД) и производного индола был получен взаимодействием эквимольных количеств водных растворов соединений. Образование комплекса включения подтверждено методами ЯМР и ИК спектроскопии.

В спектре ¹H ЯМР комплексного соединения включения наблюдается изменения химических сдвигов протонов молекулы «гостя», что доказывает вхождение молекулы в полость циклодекстрина. Также наблюдаются изменение химических сдвигов протонов H-3 и H-5 молекулы β -ЦД на 0.09 и 0.1 м. д. В ИК спектре комплекса включения наблюдается смещения полос поглощения ν (C=C) ароматического кольца на 43 см⁻¹, ν (C-N) в области 2400-2600 см⁻¹ на 1,93 см⁻¹ и 3,86 см⁻¹, валентных колебаний водородных связей гидроксильных групп β -ЦД ν (C₆-OH), ν (C₂-OH) и ν (C₃-OH) на 19 см⁻¹, а также сигнала ν (CH и CH₂) на 9,38 см⁻¹. Все эти смещения доказывают вхождение молекулы лекарственного средства внутрь полости β -ЦД.

[1] Bogus S. K., Suzdalev K. F., Uvarov A. V., Galenko-Yaroshevskii P. A., Vasil'ev P. M., Vinakov D. V., Kiseleva N. V., Kochetkov A. N., Kiselev A. V. Anti-inflammatory and analgesic properties of SS-68 indole derivative // Research Results in Pharmacology, 2017, Vol. 3., № 4., P. 26 – 34.

e-mail: nastya.chemodanova.98@mail.ru, marina-marina322@mail.ru, vva@chem.kubsu.ru



КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ Cu (I) И Cu (II), ПОЛУЧАЕМЫЕ *IN SITU*, В ПРОЦЕССАХ СОЧЕТАНИЯ ПОЛИСТИРОЛА

Ф.Х. Шоипова, Е.В. Колякина, Д.Ф. Гришин

*Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет
им. Н.И.Лобачевского, Нижний Новгород, РФ*

В последние десятилетия контролируемая радикальная полимеризация (КРП) стала важным инструментом синтеза полимеров с заданными свойствами, определенной архитектурой и топологией. В основе одного из наиболее известного метода КРП - Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP) и технологий сочетания полимеров Radical Trap-Assisted Atom Transfer Radical Coupling (RTA-ATRC) лежит применение координационных соединений в качестве катализаторов. Наиболее простой и распространенный способ получения катализаторов и сочетания заключается в *in situ* формировании комплексов меди (I) на базе CuBr или CuBr₂ и аминов, выполняющих роль полидентантных лигандов.

Оптимизацию методики RTA-ATRC проводили на примере полистирола (ПС), синтезированного по методу ATRP и содержащего на конце цепи атом брома. С целью повышения активности каталитической системы осуществляли направленный подбор растворителей. В качестве спиновых ловушек использовался широкий спектр нитронов и нитрозосоединений. На примере сочетания ПС с использованием *S*-фенил-*N*-трет.-бутилнитрона (ФБН), CuBr и *N, N, N', N'', N'''*-пентаметилдиэтилентриамин установлено, что в серии используемых растворителей (толуол, этилацетат, бензол, ацетонитрил – АцН и тетрагидрофуран – ТГФ) наилучшими являются АцН и ТГФ. Данные растворители обладают наибольшей координационной способностью по отношению к каталитической системе на основе бромида меди (I), обеспечивают хорошую растворимость всех компонентов реакционной смеси и позволяют достигать высокой степени сочетания ($\chi_c=0.90$). Показано, что нитрозосоединения при сочетании ПС способствуют образованию концевых нитроксильных фрагментов. В отличие от нитрозосоединений, нитроны и динитроны позволяют получать симметричные высокомолекулярные алкоксиамины (ВАА), содержащие в центре полимерной цепи нитроксильный фрагмент.

Показано, что образование координационных комплексов *in situ*, выполняющих роль катализаторов RTA-ATRC, возможно и на основе CuBr₂ в присутствии восстанавливающих агентов (глюкоза, аскорбиновая кислота). При этом наиболее эффективной является система на базе двухвалентной меди и аскорбиновой кислоты, каталитическая активность которой в реакциях сочетания сопоставима с координационными комплексами одновалентной меди. Таким образом, предложенная методология является эффективным инструментом сочетания ПС, позволяющая получать ВАА и в дальнейшем осуществлять макромолекулярный дизайн.

Благодарности – работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант №20-03-00150).

e-mail: fatimahs@mail.ru



ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА АДДУКТОВ ЛАНТАНОИДОВ С НЕЙТРАЛЬНЫМИ ЛИГАНДАМИ

А.В. Шурыгин, В.И. Вовна, В.В. Короченцев

Дальневосточный Федеральный Университет, Владивосток, РФ

Трис- β -дикетонаты лантаноидов, обладая координационной ненасыщенностью ионов Ln(III), способны координировать один или несколько нейтральных лигандов, увеличивая число атомов в первой координационной сфере до 7-10. Нейтральные лиганды оказывают существенное влияние на фотохимические и физические свойства, расширяя области применения.

Возможность люминесценции данных комплексов напрямую связана с ионами лантаноидной группы. Согласно механизму внутримолекулярной передачи энергии, возбуждение переходит через триплетные уровни лигандов на уровни иона лантаноида обменным механизмом без излучения. Затем, в зависимости от структуры состояний $4f^n$ - электронов иона, возникает люминесценция в области от УФ до ближней ИК. Механизм данного переноса энергии возбуждения в координационной сфере является одной из основных проблем современной спектроскопии и фотохимии. Установление закономерностей взаимосвязи эффективности люминесценции с природой возбужденных состояний лигандов предполагает знание их электронной структуры.

Методами фотоэлектронной спектроскопии (ФЭС) и квантово-химического моделирования теории функционала плотности установлены закономерности в изменении электронной структуры при замещении центрального иона лантаноида, хелатных и нейтральных лигандного в аддуктах, механизмы переноса энергии с лигандов на металл, определены взаимосвязи между электронной структурой и люминесценцией хелатных комплексов лантаноидов $\text{Ln}(\beta)_3$ и их аддуктов с нейтральными лигандами $\text{Ln}(\beta)_3(\text{L})_n$, где Ln = La, Ce, Nd, Eu, Er, Yb, Lu; β = acac, hfac, dpm, dbm, NO_3 ; L = 1,10-фенантролин (Phen), дипиридил (Dipy), дифенилгуанидин (DphGu), гексаметилтриамидофосфат (HMPA), трифенилфосфиноксид (TPPO). Все расчеты были выполнены с использованием функционала B3LYP5 и базисного набора 6-311G*. Для ионов лантаноидов применялся базисный набор с псевдопотенциалом ECPnMWB. Комплексное и последовательное изучение широкого ряда соединений лантаноидов позволило сформировать единое представление о взаимосвязи электронного строения с люминесцентными свойствами [1-3]. Наши дальнейшие исследования направлены на изучение новых моно- и гетерометаллических комплексов лантаноидов и применение многоконфигурационных методов самосогласованного поля для учета $4f$ электронов и моделирования спектров люминесценции.

[1] A.V. Shurygin, V.V. Korochentsev, A.I. Cherednichenko, A.G. Mirochnik, I.V. Kalinovskaya, V.I. Vovna, *J. Mol. Struct.* **2018**, 1155, 133-142

[2] A.V. Shurygin, V.I. Vovna, V.V. Korochentsev, A.G. Mirochnik, I.V. Kalinovskaya, V.I. Sergienko, *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.* **2020**, 250, 119397

[3] A.V. Shurygin, V.I. Vovna, V.V. Korochentsev, A.G. Mirochnik, P.A. Zhikhareva, V.I. Sergienko, *J. Mol. Struct.* **2020**, 1205, 127638

Благодарности - работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках Государственного задания № 0657-2020-0013 (This work was supported by the Russian Ministry of Science and Higher Education (the state task 0657-2020-0013)).

e-mail: shurygin.av@dvmfu.ru, vovna.vi@dvmfu.ru



КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ И РАССТОЯНИЕ МЕЖДУ МОЛЕКУЛАМИ В РАСТВОРЕ

В.В. Щербаков, Ю.М. Артемкина, И.А. Акимова, И.М. Артемкина

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, РФ

Исследования диэлектрических характеристик водных растворов неэлектролитов в СВЧ диапазоне показывают, что при повышении концентрации неэлектролита время дипольной диэлектрической релаксации τ проходит через максимум в водных растворах ацетона [1], ацетонитрила [2], диметилсульфоксида (ДМСО) [3] и диметилформамида (ДМФА) [4]. При этом, если в водных растворах ацетона и ацетонитрила максимальное время релаксации при температуре 25 °С примерно в 1,5 раза превышает τ воды [1,2], то в водных растворах ДМФА время релаксации в максимуме возрастает примерно в 4 раза [40], а в смесях вода-ДМСО – в 7 раз [3].

Время дипольной диэлектрической релаксации определяет подвижность молекул в растворе. Отмеченное увеличение τ свидетельствует о снижении подвижности молекул в рассматриваемых смесях вода-неэлектролит и образовании комплексов при концентрациях, отвечающих максимальной величине времени дипольной релаксации. При этом максимально прочные комплексы по-видимому образуются в смесях воды с ДМФА и с ДМСО.

Концентрация неэлектролита, отвечающая максимальной величине τ в рассматриваемых растворах составляет 6 – 10 моль/л [1-4]. В водных растворах неэлектролитов расстояние между молекулами будет зависеть от концентрации c (моль/л). При концентрации c на одну молекулу неэлектролита в растворе приходится объем, равный

$$V = \frac{10^{-3}}{N_A c}, \text{ м}^3, \quad (1)$$

а среднее расстояние между молекулами неэлектролита в водном растворе равно [5]:

$$d = \sqrt[3]{\frac{10^{-3}}{N_A c}} = \frac{11,84 \cdot 10^{-10}}{\sqrt[3]{c}}, \text{ м}. \quad (2)$$

Подставляя величину концентрации (6 – 10 моль/л) в уравнение (2) получаем, что расстояние между молекулами неэлектролита в максимуме τ составляет 5,5 – 6,5 Å. С учетом размеров молекул неэлектролита (3,5 – 4,5 Å) получаем, что при концентрации, отвечающей максимуму времени дипольной диэлектрической релаксации между молекулами неэлектролита может разместиться только одна молекула воды, $d(\text{H}_2\text{O})=2,76 \text{ Å}$. Таким образом, в максимуме времени дипольной релаксации в рассматриваемых водно-органических смесях между молекулами неэлектролита (ацетона, ацетонитрила, ДМСО и ДМФА) в сольватном комплексе располагаются одна молекулы воды, т.е. в межмолекулярных комплексах каждая молекула неэлектролита отделена от соседней его молекулы одной молекулой воды.

[1] Я.Ю. Ахадов. Диэлектрические свойства бинарных растворов. –М. : Наука, 1977. - 399 с.

[2] S.N. Helambe, M.P. Lokhande, A.C. Kumbharkhane, S.C. Mehrotra, S. Doraiswamy, *Pratana*, **1995**, 44, 405.

[3] U. Kaatze, R. Pottel, M. Schafer, *J. Phys. Chem.*, **1989**, 93, 5623.

[4] A.C. Kumbharkhane, S.M. Puranic, S.C. Mehrotra, *J. Solut. Chem.*, **1993**, 22, 219.

[5] Ю.М. Артемкина, И.А. Акимова, В.А. Дуров, В.В. Щербаков, *Успехи в химии и химической технологии*, **2020**, 34, № 7, 58.

e-mail: shcherb@muctr.ru, yulyart@muctr.ru, akimoshal@yandex.ru, irinartemkina@mail.ru.



СБОРНИК ТЕЗИСОВ

Сборник тезисов
XVIII Международной конференции
«Спектроскопия координационных соединений»

Туапсе,
3-8 октября 2021 года



**МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ
И ПОЛУЧЕНИЯ
СУПРА-И НАНОСИСТЕМ**

САМОСБОРКА ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНОГО КОМПЛЕКСА ВЫСОКОЗАМЕЩЕННОГО ФТАЛОЦИАНИНА МАРГАНЦА(III) С ФУЛЛЕРО[70]ПИРРОЛИДИНОМ

Н. Бичан^а, Е. Овченкова^а, Ф. Гостев^б, И. Шелаев^б, В. Надточенко^б, Т. Ломова^а

^аИнститут химии растворов им. Г. А. Крестова РАН, Иваново, РФ.

^бФедеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва, РФ.

Фталоцианины как строительные блоки молекулярных материалов актуальны для нанотехнологий, фотовольтаики и медицины. Координация специфических лигандов металлофталоцианинами позволяет получить системы с заданными свойствами, например со свойством фотоиндуцированного переноса электрона (PET).

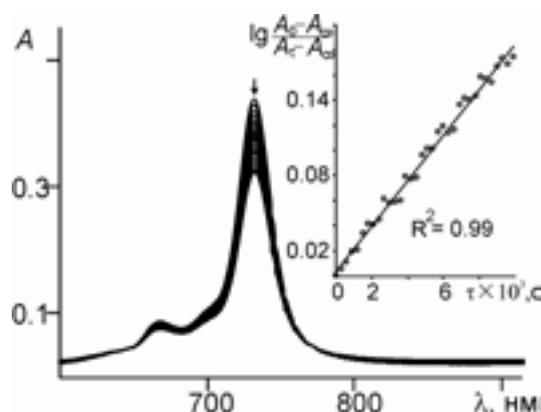


Рисунок. Изменение ЭСП (AcO)(Py₂C₇₀)MnPc в толуоле в течение 3 ч. 298 К, C_{Py₂C₇₀} 4.18·10⁻⁵ моль/л.

Самосборка координационной системы на основе ацетата ((октаakis-3,5-ди-трет-бутилфенокси)фталоцианинато)марганца(III) (OAc)MnPc и 2',5-ди(пиридин-2'-ил)-3,4-фуллеро[70]пирролидина (Py₂C₇₀) в толуоле изучена методами химической кинетики/термодинамики и спектроскопии. Самосборка, продуктом которой является катионный донорно-акцепторный 1:1 комплекс с AcO⁻ во внешней сфере, представляет собой квазиравновесие, характеризующееся константами равновесия и скорости равными $(4.86 \pm 0.56) \times 10^4$ л/моль и $(4.46 \pm 3.37) \times 10^{-5}$ с⁻¹, соответственно. На рисунке представлена трансформация электронных спектров поглощения (ЭСП) в ходе необратимой стадии. Для новой координационной диады определены спектральные (УФ-видимые, ИК, ¹H ЯМР, фемтосекундные переходные спектры поглощения) параметры, количественно охарактеризовано состояние PET, подтверждающее перспективу использования диады при разработке фотовольтаических устройств [1]. Представлен анализ взаимосвязи между устойчивостью и строением донорно-акцепторных систем на основе (OAc)MnPc с различными фуллеро[60/70]пирролидинами.

[1] M.-E. Ragoussi, T.Torres, *Chem. Comm.*, **2015**, 51. 3957-3972.

Благодарности – Работы выполнены при поддержке Российского научного фонда (проект № 21-73-20090). Работа выполнена на оборудовании Н.Н. Семеновского федерального исследовательского центра химической физики Российской академии наук (Москва) и Центра коллективного пользования научным оборудованием «Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований».

e-mail: bng@isc-ras.ru

ВЛИЯНИЕ ОРГАНИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСООБРАЗОВАТЕЛЯ ПРИ СИНТЕЗЕ НА РАДИОПОГЛОЩАЮЩИЕ СВОЙСТВА НАНОФЕРРИТОВ

**В.Ю. Бузько^{a,b}, С.Н. Иванин^{a,b}, И.А. Шуткин^a, И.И. Шамрай^b, А.А. Абашин^b,
А.И. Горячко^a, В.Т. Панюшкин^b**

^aКубанский государственный технологический университет, Краснодар, РФ

^bКубанский государственный университет, Краснодар, РФ

Наноферриты могут эффективно применяться в качестве комплексных магнитных радиопоглощающих наполнителей для бетонных композиций, способных также упрочнять структуру бетона. С точки зрения эффективности радиопоглощения СВЧ-электромагнитных волн наиболее перспективными являются порошки наноферритов с рыхлой микроструктурой из слабо агломерированных наночастиц средним размером 25-50 нм в районе однодоменного предела. Исходя из стоимости расходных материалов и известных данных по эффективности радиопоглощения, наиболее оптимальными составами наноферритов в качестве радиопоглощающих наполнителей для бетонных композиций следует считать семейство никель-цинковых ферритов $Zn_{1-x}Ni_xFe_2O_4$ ($0.25 < x < 0.65$). При приготовлении нанопорошков $Zn_{1-x}Ni_xFe_2O_4$ следует обращать внимание, что при низкоэнергетичном синтезе в большинстве случаев получается слабомагнитный феррит с преобладанием фазы со структурой прямой шпинели. Быстрый термолиз металокомплексных гелей позволяет получать высокомагнитные нанопорошки $Zn_{1-x}Ni_xFe_2O_4$ со структурой обратной шпинели и свойствами оптимальными для эффективного радиопоглощения радиоволн.

В работе были исследованы радиопоглощающие свойства нанопорошков $Zn_{1-x}Ni_xFe_2O_4$, полученных различными вариантами золь-гель метода при разной скорости нагрева: нитрат-ацетатным, нитрат-глицинатным, нитрат-цитратным. Образцы нанопорошков $Zn_{1-x}Ni_xFe_2O_4$ приготавливались методом термолиза из металокомплексных гелей с отжигом на воздухе 1 час при 500°C. Обнаружено, что нитрат-ацетатный метод при скоростях нагрева металокомплексного геля от 5 до 20 К/мин дает спеченные образцы слабо радиопоглощающих агломерированных нанопорошков $Zn_{1-x}Ni_xFe_2O_4$ со средним размером наночастиц от 15 до 60 нм. Нитрат-глицинатный метод при скоростях нагрева металокомплексного геля от 5 до 10 К/мин также дает слабо радиопоглощающие спеченные нанопорошки $Zn_{1-x}Ni_xFe_2O_4$, но при скорости нагрева прекурсора от 15 до 20 К/мин полученные нанопорошки $Zn_{1-x}Ni_xFe_2O_4$ со средним размером наночастиц от 20 до 40 нм обладают хорошими радиопоглощающими свойствами и сетчатой микроструктурой. Нитрат-цитратный метод при скоростях нагрева металокомплексного прекурсора от 5 до 10 К/мин дает образцы плохо радиопоглощающих спеченных нанопорошков $Zn_{1-x}Ni_xFe_2O_4$ с примесями углеродных фаз и средним размером наночастиц от 60 до 80 нм, но при скорости нагрева от 15 до 25 К/мин полученные нанопорошки $Zn_{1-x}Ni_xFe_2O_4$ со средним размером наночастиц от 25 до 40 нм обладают хорошими радиопоглощающими свойствами.

Благодарности – Исследование выполнено при финансовой поддержке Кубанского Научного Фонда и ФБГОУ ВО Кубанский государственный технологический университет в рамках научного проекта № МФИ-П-20.1/9 «Разработка и исследования строительных и конструкционных материалов со специальными электромагнитными свойствами».

e-mail: buzkonmr@mail.ru

МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КЛАСТЕРЫ И НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ИХ ОСНОВЕ

В. Воронов

*Иркутский национальный исследовательский технический университет,
Иркутск, Россия*

В докладе будут рассмотрены металлические нанокластеры с акцентом на связанные с ними приложения. Это создание металлических пленок на диэлектрической поверхности в результате прилипания к ней пучка металлических кластеров. Такие пленки нанометровых размеров представляют собой новый материал, являющийся пористым аморфным металлом. Данный металл обладает специфическими свойствами, которые зависят от параметров кластерного пучка. В частности, его можно использовать как катализатор. Наибольший интерес в этом отношении представляет так называемый нанокатализ, в котором в качестве катализатора используется подложка из полупроводника, обычно оксида определенного металла, а на ее поверхности находятся связанные с ней малые металлические кластеры. Чаще всего система такого рода включает кластеры золота, содержащие 10–20 атомов и не взаимодействующие друг с другом. Одним из направлений, где может быть использован катализатор с кластерами золота, является «зеленая химия». Кластеры металлов, т.е. системы конечного числа связанных атомов металла, характеризуются сильным взаимодействием между атомами и относительно высокой энергией связи атомов, что приводит к образованию стабильных атомных структур как для основного, так и для возбужденных конфигурационных состояний кластера. При этом переход между основной и возбужденной конфигурациями определяет работу кластера как катализатора. Одно из важных свойств малого кластера состоит в существовании магических чисел атомов в нем, соответствующих наиболее высокой стабильности кластера. Данное свойство проявляется в оптимальных значениях ряда параметров кластера как функции от числа атомов. Генераторы кластеров существуют уже более полувека. За это время разработаны различные методы и схемы генерации кластеров. Наиболее простой способ получения металлического пара из макроскопического металла состоит в облучении поверхности металла пучком мощного лазера. Поглощение электромагнитной волны металлом приводит к нагреванию поверхности, что и является причиной испарения атомов с поверхности. При этом для поверхности металла с высокой проводимостью тепловое равновесие в поглощающем слое устанавливается в результате столкновения валентных электронов с ионной решеткой за малые времена, порядка 10^{-14} с. Для создания металлического пара используется импульсный лазерный источник с длительностью импульсов порядка 1 нс при плотности потока излучения $10^8 - 10^9$ Вт·см⁻². На первой стадии процесса генерации металлических нанокластеров образуется металлический атомный пар, и затем в результате объединения атомов и прилипания их к кластерам атомный пар превращается в газ кластеров. На стадии, когда кластеры становятся твердыми, их объединение при соответствующих условиях может привести к образованию наноструктур [1,2].

[1] Смирнов Б.М. *Успехи физических наук*, **2017**, 187, 1329-1364 (2017).

[2] Воронов В.К., Подоппелов А.В., Сагдеев Р.З. *Физика на переломе тысячелетий. Новые разделы физики нано- и мегамира*. – Старый Оскол: ТНТ, **2021**. – Ч. 1. – 356 с.

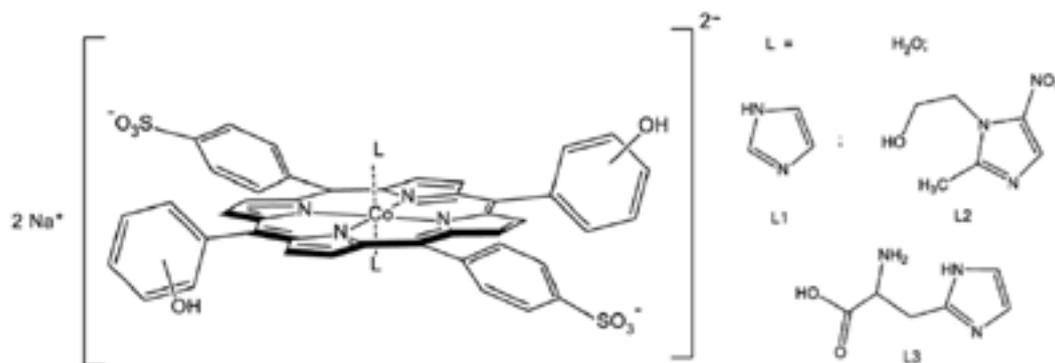
e-mail: vladim.voronov1945@yandex.ru

МОЛЕКУЛЯРНОЕ РАСПОЗНАВАНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ ИМИДАЗОЛА ДИГИДРОКСИФЕНИЛ-ПРОИЗВОДНЫМИ ПОРФИРИНАТОВ КОБАЛЬТА

Е. Кайгородова, Г. Мамардашвили

Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия

Процессы молекулярного распознавания, в которых одна молекула («хозяин» или рецептор) распознает и связывает другую молекулу («гость» или субстрат) с образованием системы за счет межмолекулярных взаимодействий, находят широкое применение при разработке многофункциональных устройств для новых молекулярных технологий. Примерами являются разделение смесей близкородственных соединений и энантиомеров, хранение газов или токсичных веществ, стабилизация высоко реакционноспособных соединений, пролонгированное высвобождение лекарств в условиях, близких к физиологическим. Известно, что гидрофильные Со(III)-порфирины характеризуются высокой связывающей способностью по отношению к различным азотсодержащим биомолекулам в водных и биологических средах. Поверхностно-активные вещества широко используются в биокатализе, науке о полимерах, датчиках, солнечных элементах, топливных элементах и переработке биомассы, а также в качестве теплоносителей и ионогелей.



Целью работы было изучить распознавательную способность двух гидрофильных Со(III)-порфиринов с гидроксильными группами в орто- и мета-положениях фенильных колец макроцикла по отношению к производным имидазола - незамещенному имидазолу (L1), метронидазолу (L2) и гистамину (L3) из-за возможности образования дополнительных водородных связей между функциональными группами рецептора (молекула порфирина) и субстрата (производное имидазола) в фосфатном буфере, имитирующем плазму крови (pH=7,4) и в мицеллярных растворах бромида цетилпиридиния (СРС).

Установлено, что эффективным методом воздействия и контроля процессов связывания и элиминации гидрофильных Со(III)-порфиринов с различными органическими основаниями в водных средах является его мицеллирование. Установлено, что дигидроксифенил-производные Со(III)-порфиринов обладают способностью распознавать различные производные имидазола за счет образования дополнительных водородных связей при их аксиальной координации на катионе кобальта в водных средах. Наиболее прочные дополнительные водородные связи образуются в случае Со(III)-порфирина с гидроксильной группой в орто-положении фенильного фрагмента и нитрогруппой метронидазола. Было обнаружено, что локализация исследуемого сульфированного Со(III)-тетраарилпорфирина в сферических мицеллах СРС снижает их связывающую способность по отношению к имидазолам, но селективность их связывания сохраняется. Мицеллирование порфирина кобальта приводит к восстановлению металла, скорость восстановления зависела от силы связывания аксиальных лигандов: восстановление бис-аква комплексов протекает быстрее, чем бис-имидазольных. Наличие дополнительных водородных связей при образовании моно-аксиальных комплексов Со(III)-порфиринов с производными имидазола увеличивает их устойчивость к восстановлению в 2–4 раза.

Благодарности – Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (№ 19- 73-20079)

e-mail: yiii42@bk.ru

ИЗУЧЕНИЕ НАНОКОМПОЗИТОВ СОДЕРЖАЩИХ НАНОЧАСТИЦЫ NiF_2 , Ni , CoF_2 , Co_3O_4 , НАНОРАЗМЕРНЫЕ ПТФЭ, ГРАФЕН И ГРАФИТ

**Курявый В.Г., Зверев Г.А., Ткаченко И.А., Герасименко А.В., Слободюк А.Б.,
Устинов А.Ю., Павлов А.Д., Суховерхов С.В., Опра Д.П.**

Институт химии ДВО РАН, Владивосток, РФ

В плазме импульсного высоковольтного разряда, при размещении фторопласта в разрядном промежутке, синтезированы порошковые образцы. Строение и состав образцов изучены методами ЭСМ, ТЕМ, ЭДС, РФА, ИК, КР, РЭС, ЯМР, ЭПР, СКВИД магнитометрии, масс-хроматографии.

При использовании никелевых электродов получен наноккомпозит (образец 1), содержащий наночастицы NiF_2 размерами менее 5 nm, рассеянные в матрице из углеродного и фторуглеродного вещества. Углеродное вещество содержит наноразмерные разупорядоченные графитоподобные структуры. Фторуглеродная составляющая включает наноразмерный ПТФЭ и вещество не являющееся ПТФЭ. Согласно данным хроматомасспектроскопии, состав этого вещества может отвечать карбиновым цепочкам, ограниченным по краям фрагментами фторопластовых молекул. По данным СКВИД магнитометрии, при понижении температуры магнитное состояние композита изменяется от преимущественно диамагнитного, с наличием малой ферромагнитной компоненты (при $T = 300$ К), до антиферромагнитного с примесью ферромагнитного состояния (при $T = 4$ К). При $T = 4$ К в образце имеет место обменное взаимодействие типа АФМ / ФМ. Вблизи $T = 73.2$ К, совпадающей с температурой Нееля (T_N) для NiF_2 , происходит ступенчатое изменение магнитной восприимчивости. Температурные зависимости вида FC и ZFC магнитной проницаемости проявляют температурный гистерезис, присутствие которого можно объяснить наличием в образце фазы с блокировкой магнитного момента наночастиц либо фазы спинового стекла. После прокаливании образца 1 на воздухе при 500°C образуется наноккомпозит (образец 2) из наночастиц NiF_2 и фрагментов ПТФЭ, рассеянных в матрице из нанографита и малослойного графена, после прокаливании в атмосфере аргона при 900°C – наноккомпозит из наночастиц Ni и углеродного вещества (образец 3).

При использовании кобальтовых электродов получен наноккомпозит (образец 4), содержащий нанокристаллы CoF_2 , размерами 15 – 100 nm и малые количества ПТФЭ и углеродного вещества. Данные СКВИД магнитометрии указывают на переход нанокристаллов CoF_2 в АФМ фазу при $T_N = 38$ К и наличие в образце при $T = 4$ К обменного взаимодействия АФМ/ФМ. На кривой $M(T)$ при $T = 66$ К наблюдается небольшое ступенчатое изменение, которое может быть связано с переориентацией нескомпенсированных спинов на поверхности нанокристаллов. Общий вид кривой $M(T)$ показывает, что в образце присутствуют фазы отличающиеся от CoF_2 .

После прокаливании образца 4 при 500°C образуется порошок (образец 5), содержащий нанокристаллы Co_3O_4 . В образце наблюдается фазовый переход в АФМ фазу при $T_N = 34$ К, Это значение меньше $T_N = 40$ К, известной для макроскопических образцов Co_3O_4 . Проявляется ступенька на $M(T)$ при 60 К, при 4 К присутствует смещающее обменное взаимодействие вида АФМ/ФМ, наблюдается температурный гистерезис зависимостей FC и ZFC. Были исследованы ВАХ образца 5. Получены результаты, указывающие на хорошие перспективы его применения в качестве анодного материала для литиевых химических источников тока.

e-mail: kvg@ich.dvo.ru

ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОРОШКОВ ZnO

Л.А. Марченко^а, Т.Н. Боковикова^а, В.С. Рудик^а, В.Ю. Бузько^{а,б}, В.Т. Панюшкин^б

^аКубанский государственный технологический университет, Краснодар, РФ.

^бКубанский государственный университет, Краснодар, РФ.

Наноструктуры оксида цинка (ZnO), как известно, обладают выраженными фотокаталитическими свойствами в водных растворах, что может применяться для обезвреживания ими стоков различных химических и пищевых производств. Нанопорошки чистого ZnO, представляющие собой прямозонные полупроводниковые материалы n-типа, могут быть получены различными синтетическими методами через комплексные соединения и гели. В работе исследованы электронные свойства нанопорошков ZnO, полученных различными методами: золь-гель нитрат-ацетатным, золь-гель нитрат-глицинатным, пирохимическим нитрат-мочевинным. Выбор органических комплексообразователей в виде уксусной кислоты, глицина и мочевины связан с возможностью их полного термолитического разложения при термическом разложении металло-комплексного геля при получении нанопорошков чистого ZnO без углерод-содержащих микропримесей. Образцы нанопорошков ZnO получались методом термолитического разложения из комплексных прекурсоров с отжигом на воздухе в течение 1 часа при 500°C для удаления возможных остатков примесей органических продуктов термолитического разложения.

Образец нанопорошка ZnO, полученный золь-гель нитрат-ацетатным пиролитическим методом имеет по данным растровой электронной микроскопии средний размер наночастиц около 62 ± 22 нм и оптическая ширина запрещенной зоны (E_g) по данным методом спектроскопии диффузного рассеяния света составляет $3,17 \pm 0,02$ эВ, тогда как в ультравысокопористом нанопорошке ZnO, полученном золь-гель нитрат-глицинатным методом, средний размер наночастиц около 23 ± 7 нм и $E_g = 3,23 \pm 0,01$ эВ. Пирохимический нитрат-мочевинный метод дает образец нанопорошка ZnO со средним размером наночастиц около 74 ± 28 нм и значением $E_g = 3,21 \pm 0,01$ эВ. Образец нанопорошка ZnO, полученный золь-гель нитрат-ацетатным пиролитическим методом, согласно данным оптической спектроскопии обладает выраженной фотолуминесценцией в зеленой области видимого спектра с максимумом при 2,28 эВ.

Таким образом, с точки зрения электронных и физико-химических свойств в качестве компонента наноразмерного фотокатализатора для водоочистки для фотогенерации пероксид анионов из исследованных образцов предпочтителен нанопорошок ZnO, полученный низкостоимостным и легко воспроизводимым золь-гель нитрат-ацетатным пиролитическим методом.

e-mail: a.first@ras.ru, buzkonmr@mail.ru

TRIOCTYLPHOSPHINE-TELLURIUM COMPLEXES INTO THE SYNTHESIS OF TELLURIDE COLLOIDAL QUANTUM DOTS

I. Mikhel^a, I. Shuklov^b, A. Nevidimov^c, K. Birin^a, N. Dubrovina^b, A. Lizunova^b, V. Razumov^{b,c}

^a*A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry,
Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia.*

^b*Moscow Institute of Physics and Technology, Dolgoprudny, Russia.*

^c*Institute of Problems of Physical Chemistry, Chernogolovka, Russia.*

Colloidal quantum dots (QDs) of transition metal tellurides received significant attention since their promising properties, which allow to construct the devices for operations in the wavelength range from visible range up to far-IR and ensure various applications of telluride colloidal QDs in bioimaging, lasers, telecommunications devices, solar cells, photodetectors and electroluminescent devices. The combined NMR and quantum chemical study of tellurium solution in trioctylphosphine, for the first time, revealed the new unexpected P-Te complexes. The observed intermediates are absolutely different from the species forming in the reaction of trialkylphosphines with chalcogens up in the group. This finding sheds new light on the mechanism of telluride nanocrystals formation and allow to rationalize the application of this key tellurium precursor in the synthesis of nanostructures.

Tellurium could be dissolved efficiently within 1 h at 90°C to prepare 1 M solution in trioctylphosphine (TOP). Surprisingly there is only one broad singlet at δ_p -22.9 ppm without any coupling constants observed in $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum. The similar pattern was detected in ^{125}Te NMR spectrum with very broad singlet at -786.3 ppm. Tellurium atom is weakly bound to the phosphorous and migrates quickly between two phosphorous centers. Nevertheless the $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ and ^{125}Te NMR of free trioctylphosphine telluride could be observed only in the absence of trioctylphosphine. To remove the excess of TOP from the solution, it was oxidized out from the reaction mixture of TOP and Te in toluene at a 1.1:1 molar ratio by oxygen of air. The doublet was detected at δ_{Te} -786.4 ppm with coupling constant $^1J(\text{Te},\text{P}) \approx 1695$ Hz in ^{125}Te NMR spectrum. The signal of free TOPTe could be observed in $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum at δ_p -12.7 ppm with observed $^1J(\text{P},\text{Te}) \approx 1681$ Hz.

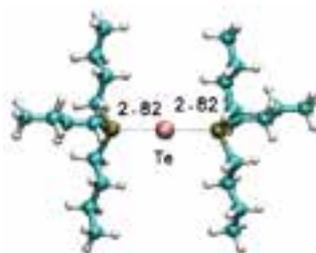


Figure 1. The DFT structure of the tellurium complex with two tributylphosphine molecules.

[1] I.A. Shuklov, I.S. Mikhel, A.V. Nevidimov, K.P. Birin, N.V. Dubrovina, A.A. Lizunova and V.F. Razumov, *ChemistrySelect*, **2020**, 5, 11896-11900.

Acknowledgments – This work was done under the State Assignment No AAAA-A19-119070790003-7 and was supported by the Russian Government (Agreement No 074-02-2018-286) and by the Russian Foundation for Basic Research (Project No 18-29-20062).

e-mail: i_mikhel@rambler.ru

МАГНИТНЫЕ НАНОКОМПОЗИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

В. Панюшкин, М. Соколов

Кубанский государственный университет, г. Краснодар, РФ

Особое место среди изучаемых композитных материалов занимают магнитные полимерные материалы, содержащие ферромагнитные наночастицы в немагнитной матрице. Нами показано, что концентрация магнитных нановключений в полимерной матрице играет особо важную роль в формировании магнитных свойств полимерного магнитного материала. На примере тонкопленочных образцов нанокompозитных кобальтсодержащих полимерных материалов путем изучения их методом ферромагнитного резонанса (ФМР), изменения эффективной намагниченности в зависимости от концентрации наночастиц было показано, что эффективная намагниченность образцов резко возрастает при достижении концентрации магнитной фазы в образцах более 30%, что свидетельствует о структурных перестройках магнитных материалов.

Методом рентгеновской спектроскопии поглощения EXAFS была изучена локально-атомная структура наночастиц кобальта в полимерных матрицах. Обнаружено, что координационные числа для ближайших координационных сфер исследованных образцов имеют меньшие значения по сравнению с соответствующими координационными сферами стандартов (CoO и металлической фольги Co), что указывает на образование наноразмерных частиц кобальта. Установлено, что наночастицы кобальта имеют структуру «металлическое ядро – оксидная оболочка», а вариация оксидной и металлической составляющей определяются количеством карбоксильных групп в цепи полимера, а также количеством вводимого при синтезе наночастиц кобальта. По данным растровой электронной микроскопии установлено, что средний размер наночастиц кобальта во всех образцах составляет 5-9 нм.

Установлено, что кобальтсодержащие нанокompозитные полимерные материалы обладают термической стабильностью до 250°C. При температуре свыше 300°C происходит термическое разложение полимерной матрицы и окисление наночастиц кобальта кислородом карбоксильных и сложноэфирных групп полимера до Co_3O_4 . При достижении температуры, равной 500°C и выше, происходит сплавление наночастиц смешанного оксида кобальта, что свидетельствует о понижении его температуры плавления. Размер частиц увеличивается до 40-200 нм. При этом магнитные свойства материалов исчезают.

Из зависимостей эффективной намагниченности от массовой доли кобальта видно, что при достижении концентрации более 20 мас.% эффективная намагниченность начинает возрастать, что можно объяснить переходом магнитной структуры образцов из суперпарамагнитного состояния в ферромагнитное. Магнитное поле влияет на структурную упорядоченность тонкопленочных кобальтсодержащих магнитных полимерных материалов – происходит образование цепочечных структур, ориентированных в одном направлении, а также линейное увеличение эффективной намагниченности изученных образцов.

e-mail: panyushkin@chem.kubsu.ru

ОПТИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ ВЫСВОБОЖДЕНИЯ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ ИЗ МИКРОЭМУЛЬСИОННЫХ ТРАНСПОРТНЫХ СИСТЕМ

Н.В. Саутина, А.И. Рыбакова, Р.Р. Шамилов, Ю.Г. Галяметдинов

«Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, РФ»

Системы доставки на основе самоорганизующихся структур на разных стадиях применения нуждаются в способах контроля, который может быть осуществлен оптическими методами с использованием квантовых точек (КТ). Микроэмульсии (МЭ) широко используются в качестве нанореакторов для получения КТ, благодаря чему они могут выступать в роли темплатов для синтеза детектирующих агентов при доставке биологически активных и лекарственных веществ.

Целью данной работы являлся синтез наночастиц CdSe в обратных микроэмульсиях вода/АОТ/изопропилмиристанат и оценка влияния природы дисперсионной среды на свойства КТ.

Ранее нами были разработаны и охарактеризованы микроэмульсионные системы вода/АОТ/изопропилмиристанат [1,2]. В данной работе, используя синтез в МЭ, получены наночастицы CdSe меньшего размера (1,6-1,8 нм) по сравнению с коллоидным синтезом ($d = 2$ нм). Исследование распределения капель МЭ по размерам до и после синтеза методом динамического рассеяния света (ДРС) выявило, что размеры капель МЭ увеличиваются, характер распределения остается мономодальным.

Эффективность люминесценции квантовых точек зависит от размеров, на которые в свою очередь оказывает влияние дисперсионная среда микроэмульсии-темплата. Для оценки влияния природы дисперсионной среды на свойства КТ была выбрана система вода/АОТ/масло (10%/20%/70%). В качестве неполярной фазы использовали изопропилмиристанат, октан, декан, додекан, циклогексан. Показано, что размер молекулы растворителя влияет на размер КТ. При переходе от октана к декану диаметр квантовых точек увеличивается от 1,6 до 1,8 нм. Вероятно, молекулы растворителя встраиваются в мицеллярную оболочку и влияют на параметры микроэмульсии и синтезированных квантовых точек. По данным ДРС, размер МЭ с деканом больше, чем с октаном. Вероятно, с увеличением длины углеводородной цепи молекулы растворителя возрастает скорость роста квантовых точек и нестабильность раствора. При переходе к додекану происходит флокуляция, это сказывается на отсутствии пика люминесценции от КТ при использовании додекана.

Полученные результаты можно будет использовать для исследования высвобождения квантовых точек из обратных микроэмульсий, что важно для разработки люминесцентных маркеров в процессах адресной доставки лекарственных веществ.

[1] Н.В. Саутина, А.И. Рыбакова, Ю.Г. Галяметдинов, *Жидк. крист. и их практич. использ.*, **2019**, *1*, 26-32.

[2] Н.В. Саутина, А.Р. Каримова, Д.О. Сагдеев, Р.Р. Шамилов, Ю.Г. Галяметдинов, *Вестник технологического университета*, **2020**, *5*, 22-27.

Благодарности – Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №19-03-00187_А.

e-mail: n.sautina@mail.ru, alenarybakova1994@mail.ru, yugal2002@mail.ru, reedish@mail.ru

СОЗДАНИЕ ГИБРИДНОГО МАТЕРИАЛА-СИМБИМЕТИКА НА ОСНОВЕ ПОРФИРИНОВОГО МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКОГО КАРКАСА И СЛОИСТОГО ГИДРОКСИХЛОРИДА ЕВРОПИЯ (III)

М.Р. Соколов, М.А. Калинина

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина,
Ленинский проспект, 31к4, Москва, 119071, РФ.*

Металлоорганические каркасы (МОК) на основе производных порфиринов - это класс координационных полимеров, в которых функционализированные порфирины связаны через ионы металлов или ионные кластеры в пространственно упорядоченные структуры. МОК на основе порфиринов наиболее полезны при создании химически селективных датчиков, гетерогенных катализаторов, для разделения газов и т.д. Возможный способ стабилизации относительно лабильных порфириновых МОК - интеграции МОК с неорганическим темплатом за счет интеркаляции компонентов МОК в межслоевое пространство частиц темплата. С помощью данной стратегии был получен новый гибридный материал, объединяющий в своей структуре порфириновый поверхностный МОК (ПОВМОК) на основе 5,10,15,20-тетракис-(4-карбоксифенил)-порфирината цинка (II) и ацетата цинка с слоистым гидроксихлоридом европия (III) (СГХ Eu). [1]

Было подтверждено образование кластеров ПОВМОК, интеркалированных в СГХ Eu, методами рентгеновской дифракции, ИК- и рамановской спектроскопии и методом БЭТ-абсорбции азота. Была продемонстрирована возможность применения полученного гибридного материала в качестве гетерогенного катализатора в модельной реакции гидролиза бис (4-нитрофенила) в кислой среде. Каталитическую активность гибридного материала ПОВМОК/СГХ Eu сравнивали с активностью его компонентов методами спектрофотометрии и MALDI-TOF масс-спектрометрии. Как неинтеркалированная матрица СГХ Eu, так и порошок чистого МОК неактивны и нестабильны в растворе субстрата. В отличие от них, гибридный материал ПОВМОК/СГХ Eu проявляет синергетическую каталитическую активность, повышающуюся с увеличением количества интеркалированных соединений. Основная причина синергии системы - взаимная стабилизация компонентов и защита от действия агрессивной реакционной среды за счет координационных взаимодействий. Поведение компонентов гибридного материала аналогично поведению биологических организмов-симбионтов, получающих взаимное преимущество при совместном выживании.

Таким образом, результаты работы демонстрируют возможность создания симбиотических (имитирующих симбиотическое поведение в биологических системах) гибридных материалов, в которых стабилизация функциональных единиц в интеркаляционной структуре транслируется в синергию полезных свойств системы.

[1] Sokolov, M. R., Enakieva, Y. Y., Yaprntsev, A. D., Shiryayev, A. A., Zvyagina, A. I., & Kalinina, M. A. (2020). *Advanced Functional Materials*, 30(27), 2000681.

Благодарности - Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований №18-29-04026_мк и Министерства науки и высшего образования РФ. Аналитические измерения проводились на оборудовании ЦКП ФМИ ИПХЭ РАН и ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

e-mail: sokolmax495@gmail.com, kalinina@phyche.ac.ru

СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА ПЛЕНОК ЛЕНГМЮРА-БЛОДЖЕТТ НА ОСНОВЕ ДИФИЛЬНЫХ β -ДИКЕТОНОВ И β -ДИКЕТОНАТОВ ЛАНТАНОИДОВ (III)

М. Соколов, Ю. Девтерова, К. Кириллов

Кубанский государственный университет, Краснодар, РФ

Дифильные β -дикетоны и их комплексные соединения (КС) с ионами лантаноидов (III) являются перспективными соединениями для создания упорядоченных молекулярных ансамблей Ленгмюра-Блоджетт (ПЛБ), обладающих специфическими оптическими и магнитными свойствами. В связи с этим нами проводятся комплексные исследования по изучению особенностей формирования и свойств ПЛБ с некоторыми дифильными β -дикетонами и их КС с ионами лантаноидов (рисунок 1).

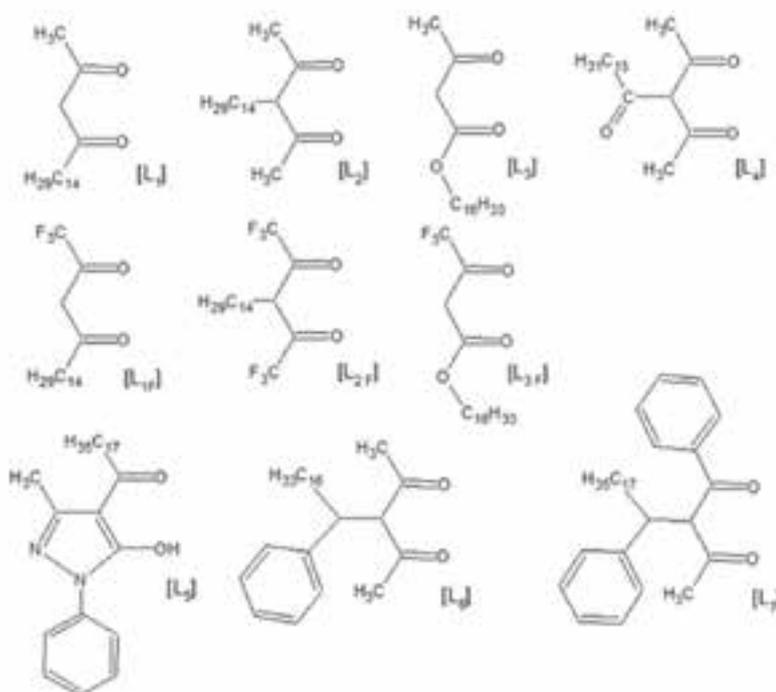


Рисунок 1 – Структурные формулы исследуемых β -дикетонов

В связи со способностью β -дикетонов к keto-енольной таутомерии, а также обратимости процессов комплексообразования, для выполнения исследований используются современные спектральные методы (спектроскопия поверхностного плазмонного резонанса, ИК микроскопия, люминесцентная спектроскопия), а также методы молекулярного моделирования. Совокупность используемых методов исследования позволяет изучать структуру и свойства подобных молекулярных систем, а также их поведение на границе раздела фаз.

Благодарности – Работа выполнена в рамках проекта государственного задания Минобрнауки России FZEN-2020-0022.

e-mail: kirillka.kir@bk.ru, devterova8julia@gmail.com, sokolovme@mail.ru



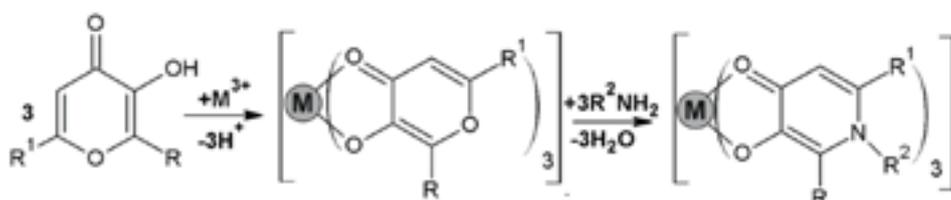
**МЕТОДЫ ОПТИЧЕСКОЙ
СПЕКТРОСКОПИИ
И КВАНТОВОЙ ХИМИИ
В ИССЛЕДОВАНИИ КС**

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ КАРБОКСИ-Г-ПИРОНОВЫХ ЛИГАНДНЫХ СИСТЕМ СПЕКТРАЛЬНЫМИ МЕТОДАМИ

Н. Буков, Л. Иващенко

Кубанский государственный университет, Краснодар, РФ

Гидрокси-γ-пироны (ГПП_О) и структурно близкие им гидрокси-γ-пиридоны (ГПП_Н) представляют собой особенно универсальный класс биолигандов. В медицине наиболее широко исследуются 3-ГПП_О и 1,2- 3,2- и 3,4-ГПП_Н (рис. 1).



[1] Рис.1 – Схема реакции комплексообразования 3-ГПП_О и 3-ГПП_Н с катионами M³⁺

Ключевыми особенностями этих лигандов являются: шестичленный гетероцикл с атомом N или O в кольце либо во-, либо вл-положении кетонной группе C⁴, и два экзоциклических атома O. Легко функционализуемые 3-ГПП_О и ГПП_Н позволяют осуществить синтез термодинамически стабильных металлокомплексов двух- и трёхвалентных катионов и могут включать в себя особенности нацеливания на ткани или молекулы по своей конструкции [1]. Способность бидентатно хелатировать ионы Mⁿ⁺ может быть объяснена цвиттер-ионным псевдоароматическим характером гетероциклической системы. Вопросом научной дискуссии является влияние pH на структуру (рис 2), реализуемую в растворах вышеупомянутых объектов исследования.

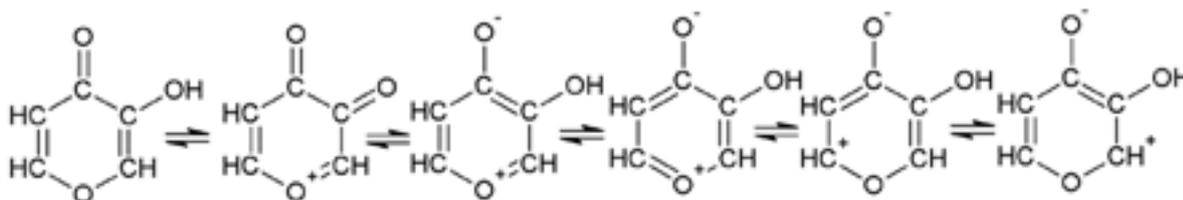


Рис.2 – Резонанс всех альтернативных структур в системе гидрокси-4-оксо-4H-пирана

Координационные соединения на основе ГПП_О могут выступать в качестве источника ионов Mⁿ⁺ из-за их более слабого бидентатного связывания и обладают потенциалом доставки и высвобождения катионов металлов [2].

Коеновая (5-гидрокси-4-оксо-4H-пиран-2-карбоновая) и меконовая (3-гидрокси-4-оксо-4H-пиран-2,6-дикарбоновая) кислоты обладают дополнительной дентатностью, благодаря наличию COOH-групп в положениях 2 и 6 гидрокси-γ-пирановой структуры. Структура и оптические свойства которых нами были установлены методами: ЯМР-¹H, ¹³C, ИК-, УФ-спектроскопии.

[1] K. H. Thompson, C. A. Barta, C. Orvig, *Chemical Society Reviews*, **2006**, 35(6), 545.

[2] W. Kandiolli, A. Kurzwernhart and M. Hanif, *Journal of Organometallic Chemistry*, **2011**, 696(5), 999-1010.

e-mail: nbukov@mail.ru, chemical000brains@gmail.com

СТРУКТУРА И КОНФОРМАЦИОННАЯ ИЗОМЕРИЯ КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С ФЕНИЛСОДЕРЖАЩИМИ АМИНОКИСЛОТАМИ И ИХ ПРОИЗВОДНЫМИ

Р.Р. Гизатов, Т.В. Берестова

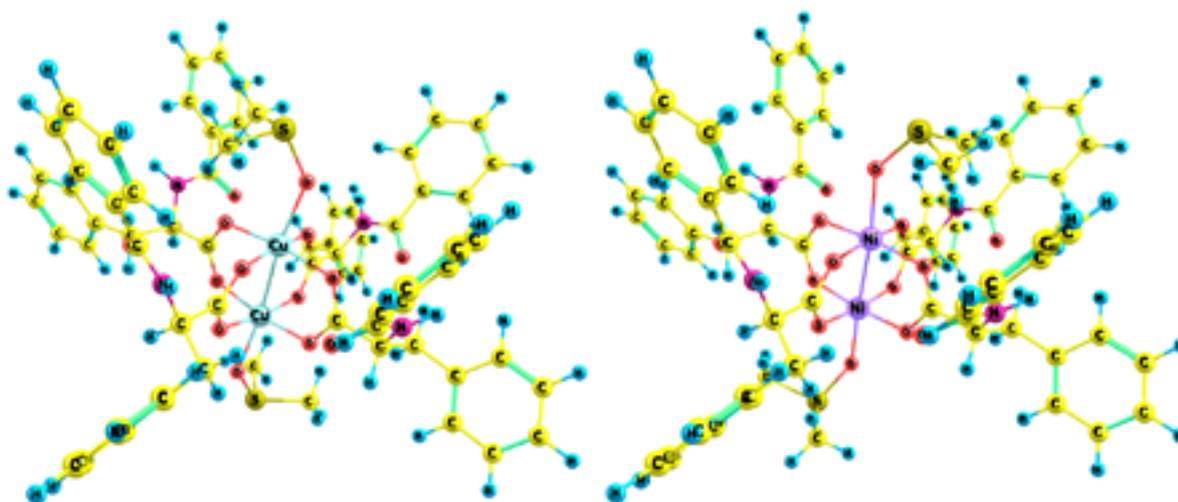
Башкирский государственный университет, Уфа, РФ

Известно, что различные типы взаимодействия биогенных металлов с аминокислотами играют важную роль в молекулярных системах. Ионы металлов могут связываться с аминокислотами и их производными, образуя монодентантные, хелатные, биядерные карбоксилатные комплексы и т.д. Хелатные комплексы могут принимать участие в самосборке белковых молекул [1]. Поэтому, подобные комплексы могут рассматриваться в качестве моделей активных центров ферментов. Биядерные карбоксилаты металлов являются составной частью металлопротеинов и определяют специфику поведения многих ферментов и антител, а также специфику взаимодействия внутри- и внеклеточных образований [2-3].

В данной работе были синтезированы хелатные комплексы на основе *L*- и *DL*-фенилаланина [4], а также биядерные карбоксилатные комплексы с *N*-бензоил-*DL*-фенилаланином и переходными металлов Cu(II), Mn(II), Co(II), Ni(II), Zn(II).

Полученные соединения были изучены методами ИК-спектроскопии, РФА и квантовохимическим моделированием. В ИК спектрах полученных комплексов были интерпретированы наиболее характеристические полосы поглощения в области $\nu_{s,as}(C=O)$; $\nu_{s,as}(C-O)$ и $\delta(CH, CH_2) + \delta(NH_2)$; $\nu_{s,as}(O-C-O)$ и $\delta(CH_3)$; $\nu_{s,as}(C-O-O)$ и $\delta(CH)_{ph}$; $\delta(NH)$.

Интерпретация сигналов всех полученных соединений сделана с помощью квантовохимического моделирования, выполненного в программе Gaussian09, методами M06 и B3LYP, с базисными наборами 6-311+G(d) и 6-31 соответственно.



[1] He C., Lippard S.J., *J. Amer. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 105.

[2] O.Yamauchi, Noncovalent interactions in biocomplexes in New-generation bioinorganic complexes, **2016**.

[3] W. Ruttinger, Dismukes G.G., *Chem. Rev.*, **1997**, 97, 1.

[4] T.V. Berestova, R.R. Gizatov, M.N. Galimov, A.G. Mustafin, *Journal of Molecular Structure*, **2021**, 1236, 130303.

e-mail: gizatovrr@mail.ru, berestovatv@gmail.com

ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРАЛЬНЫХ СВОЙСТВ BODIPY С ОБЪЕМНЫМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ

Я. Каляманова^a, К. Ксенофонтова^a, Е. Молчанов^a, Е. Румянцев^{a,b}, Ю. Марфин^a

^aИвановский государственный химико-технологический университет, Иваново, РФ

^bИвановский государственный политехнический университет, Иваново, РФ

В настоящий момент органические люминофоры привлекают повышенное внимание исследователей благодаря широким перспективам их использования в молекулярной биологии, медицинской диагностике и материаловедении. Значимым классом таких красителей является семейство борфторидных комплексов дипиррометена (BODIPY), одним из направлений применения которых служит маркировка различных биологических объектов и сред. В этой связи особенно важны исследования, направленные на получение и изучение спектральных свойств BODIPY-флуорофоров, поглощающих и испускающих свет в ближней инфракрасной области спектра.

Целью настоящей работы стало исследование зависимости спектральных свойств красителя на основе BODIPY от природы растворителя. В качестве объекта исследования был выбран BODIPY-флуорофор с объемными заместителями (рисунок 1).

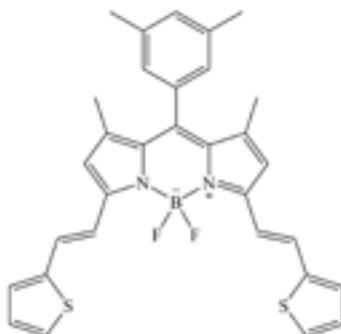


Рисунок 1 – Структура объекта исследования

Для исследуемого соединения были получены спектры поглощения и флуоресценции в различных по своей природе растворителях: гексане, циклогексане, бензоле, толуоле, хлороформе, дихлорметане, тетрахлорметане, этилацетате, ацетоне, диметилформамиде, ацетонитриле, диметилсульфоксиде, пропаноле, этаноле. Кроме того, были рассчитаны фотофизические характеристики в исследуемом ряду растворителей, а именно: относительный квантовый выход флуоресценции, молярный коэффициент поглощения, относительное время жизни возбужденного состояния, константы скорости излучательной и безызлучательной дезактивации.

Таким образом, полученные данные могут стать основой для разработки путей дальнейшего применения подобных соединений.

Благодарности – авторы выражают благодарность Российскому фонду фундаментальных исследований за финансовую поддержку исследования (проект № 19-33-90232).

e-mail: yana.whynnot@gmail.com, kvk@isuct.ru, evgenmolch@mail.ru

IONIZATION OF 3D METAL SANDWICH COMPLEXES: NEW INSIGHTS PROVIDED BY LASER SPECTROSCOPY AND ELECTRON DENSITY ANALYSIS

S. Ketkov^a, S.-Y. Tzeng^b, E. Rychagova^a, W.-B. Tzeng^b

^a*G.A. Razuvaev Institute of Organometallic Chemistry RAS, Nizhny Novgorod, RUSSIA.*

^b*Institute of Atomic and Molecular Sciences, Academia Sinica, Taipei, TAIWAN*

Metallocenes and related sandwich systems play key roles in various fields of fundamental and applied chemistry including studies of the metal–ligand bonding, electrochemistry, biomedicine, catalysis, metallopolymers, magnetic materials, nanoelectronics, and molecular machines. Many unique properties of sandwich complexes arise from their ability to form stable or reactive ions. The details of ionization processes in sandwich molecules are, therefore, crucial for understanding their reactivity. Unprecedented opportunities for comprehensive studies of molecular ion formation appeared as the high-resolution methods of laser threshold ionization spectroscopy have been developed. Extremely accurate ionization energies (IEs) of neutral species and vibrational frequencies of free molecular ions can be obtained by zero kinetic energy (ZEKE) and mass-analysed threshold ionization (MATI) techniques. Vibronic structures of one-photon ZEKE and MATI spectra give unique information on structural transformations of sandwich molecules on ionization. The “classical” sandwich systems with two parallel carbocycles studied with the ZEKE and MATI techniques include bisarene complexes [1-10] and cobaltocene [11]. In contrast to these symmetric compounds, laser threshold ionization spectra of 3d mixed sandwich systems bearing two different ligands have not been obtained till now. In this work, the first laser MATI spectra of such complexes are reported together with analysis of sandwich MATI signals measured earlier. In combination with DFT calculations, laser threshold ionization spectroscopy reveals surprisingly different structural variations accompanying the detachment of the non-bonding 3d_{z²} electron from the sandwich molecules. Electron density analysis throws lights into the nature of these amazing effects. Our calculations demonstrate that the unanticipated structural behaviors result from the different ionic contributions to the metal–ligand interactions in neutral sandwiches and from the inhomogeneous redistribution of electron density on ionization. DFT-assisted MATI spectroscopy appears to be a powerful instrument for studying the intriguing structure–property relationships in transition metal sandwich complexes.

- [1] S. Y. Ketkov, H. L. Selzle and E. W. Schlag, *Mol. Phys.*, **2004**, *102*, 1749-1757.
- [2] K.-W. Choi, S. K. Kim, D.-S. Ahn and S. Lee, *J. Phys. Chem. A*, **2004**, *108*, 11292-11295.
- [3] B. R. Sohnlein and D.-S. Yang, *J. Chem. Phys.*, **2006**, *124*, 134305.
- [4] K.-W. Choi, S. Choi, S. J. Baek and S. K. Kim, *J. Chem. Phys.*, **2007**, *126*, 034308.
- [5] S. Y. Ketkov, H. L. Selzle and F. G. N. Cloke, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, *46*, 7072-7074.
- [6] J. S. Lee, S. Kumari and D.-S. Yang, *J. Phys. Chem. A*, **2010**, *114*, 11277-11284.
- [7] D.-S. Yang, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2011**, *2*, 25-33.
- [8] S. Y. Ketkov, G. V. Markin, S.-Y. Tzeng and W.-B. Tzeng, *Chem. Eur. J.*, **2016**, *22*, 4690-4694.
- [10] S. Y. Ketkov, *Dalton Trans.*, **2020**, *49*, 569-577.
- [11] S. Y. Ketkov and H. L. Selzle, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, *51*, 11527-11530.

Acknowledgements - This work was supported by the Russian Science Foundation (project 18-13-00356).

e-mail: sketkov@iomc.ras.ru

ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ БЕТА-ДИКЕТОНАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ НЕКОТОРЫХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ МЕТОДАМИ РЕНТГЕНОВСКОЙ ФОТОЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ И КВАНТОВОЙ ХИМИИ

А.А. Комиссаров

Дальневосточный Федеральный Университет, Владивосток, РФ

Бета-дикетонатные комплексы лантаноидов с теноилтрифторацетоном (tta) в качестве основных лигандов представляют интерес из-за высокой интенсивности флуоресценции. Для прояснения механизма люминесценции необходима информация об электронном строении β-дикетонатов, которую позволяют получить методы теории функционала плотности и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. На рисунке 1 представлен рентгеновский фотоэлектронный спектр валентной области Gd(tta)₃phen и рассчитанные энергии МО этого комплекса.

Моделирование выполнено в приближении теории функционала плотности с функционалом B3LYP и полноэлектронным базисным набором sarc-tzvpp. Рентгеноэлектронные спектры получены на источнике излучения MgKα (1253,6 эВ), калибровка шкалы энергии связи электронов выполнена по методике внутреннего стандарта по C1s уровню (285,0 эВ).

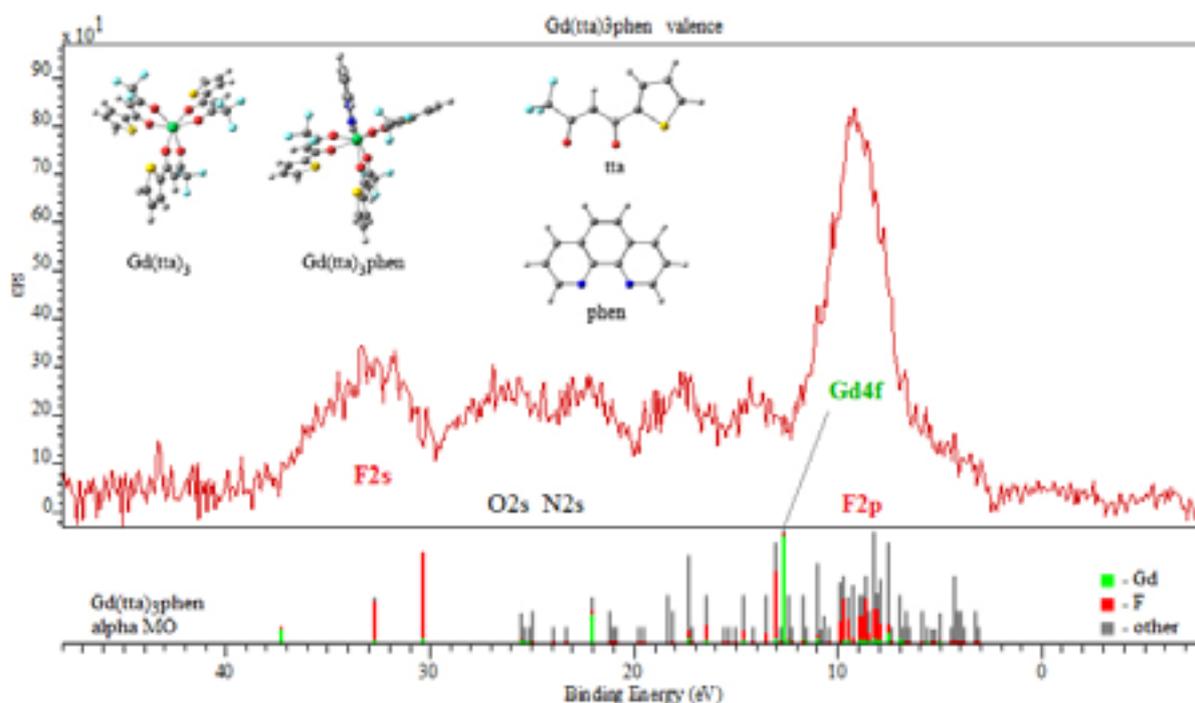


Рис. 1. Рентгеновский фотоэлектронный спектр валентной области Gd(tta)₃phen и рассчитанные энергии МО (B3LYP/sarc-tzvpp).

Acknowledgments – This work was supported by the Russian Ministry of Science and Higher Education (the state task 0657-2020-0013).

e-mail: komissarov.aa@dvfu.ru

ИССЛЕДОВАНИЕ ПЕРЕНОСА ЗАРЯДА МЕЖДУ МОНОМЕТАЛЬНЫМИ ФРАГМЕНТАМИ В Cu-Pd β -ДИКЕТОНАТАХ

Н. Крючкова^a, В. Крисяк^a, А. Стадниченко^b, М. Сыроквашин^a

^a*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, РФ*

^b*Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН, Новосибирск, РФ*

Гетерометаллические комплексы с органическими лигандами представляют интерес как исходные соединения (single source precursor, SSP) для получения многокомпонентных неорганических пленок и покрытий на поверхностях со сложным микрорельефом. Одним из методов получения биметаллических пленок сплавов с контролируемой стехиометрией является металлорганическое химическое осаждение из газовой фазы (MOCVD) с использованием SSP, содержащих требуемую комбинацию металлов. Работа направлена на изучение основных факторов, определяющих механизм поверхностных реакций гетерометаллических предшественников MOCVD для многокомпонентных неорганических Cu-Pd пленок. Исследование поверхностного и объемного заряда на ключевых атомах в гетерометаллических предшественниках CuPdL_4 и $\text{Cu}(\text{hfa})_2\text{PdL}^{\text{F}2}$ и исходных гомометаллических комплексах проводилось с использованием рентгеновской фотоэлектронной (XPS), рентгеновской эмиссионной (XES) спектроскопий и квантово-химических методов (расчеты DFT и анализ NBO). Сравнение расчетных и экспериментальных атомных зарядов для моно- и гетерометаллических комплексов выявило перераспределение электронных плотности на атомах кислорода и металла благодаря электронному переносу заряда между монометальными фрагментами в гетерокомплексе, который был подтвержден анализом NBO. Интенсивность передачи заряда оказалась сильнее для фторированного предшественника, что указывает на его большее сопротивление термической диссоциации на монометаллические фрагменты по сравнению с нефторированным SSP, что было подтверждено данными о составе биметаллических пленок.

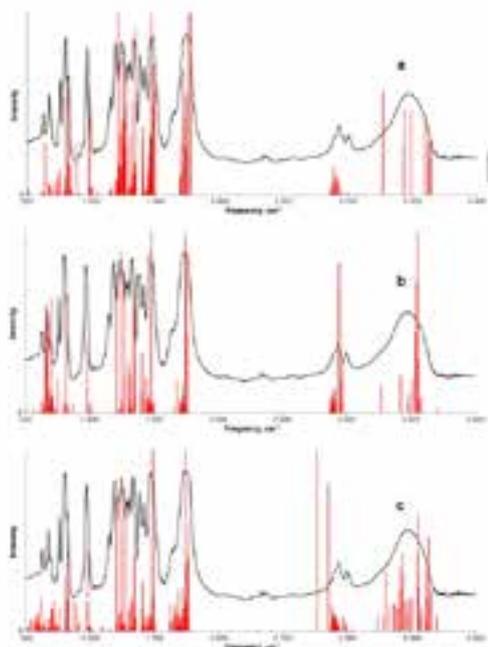
Благодарности - Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 20-03-00629.

e-mail: knatali@ngs.ru

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЁТЫ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРОВ ДИМЕРОВ В СИСТЕМЕ ВОДА-КУКУРБИТ[6]УРИЛ

А.М. Кузнецов, А.Н. Маслий, Т.Н. Гришаева

Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, РФ



В работе [1] была предложена методика сопоставления расчетных колебательных спектров с экспериментальными ИК спектрами для соединений включения на основе кукурбит[*n*]урилов ($n=5-8$) со включенными в полость молекулами воды. Данная методика включала в себя применение двух шкалирующих множителей для низко- и высокочастотной области спектра. Экспериментальные ИК спектры снимались для кристаллов, в которых отдельные молекулы кукурбитурилов связаны между собой водородными связями посредством молекул воды. Колебания этих молекул воды также вносят свой вклад в ИК спектр. Поэтому в данной работе мы учли эту специфику на примере димера СВ[6]-(H_2O)₆-СВ[6] и соединений включения с участием молекул воды, для которых было проведено сопоставление расчётных и экспериментальных ИК спектров.

Все расчёты были проведены с использованием программного пакета *Priroda* на уровне теории функционала плотности с использованием функционала версии РВЕ. Для всех атомов использовались базисный набор TZVP Алрича и сотр. Перед расчетом частот нормальных колебаний проводилась полная оптимизация геометрических параметров систем.

На рисунке показано сопоставление рассчитанных и экспериментальных спектров для димеров $(H_2O)_n@CB[6]-(H_2O)_6-(H_2O)_n@CB[6]$ $n=0$ (а), 3 (б) и 6 (с). Как видно из представленных спектров, учет только связывающих молекул воды не достаточно адекватно описывает экспериментальный

спектр, в то время как учет избыточного количества молекул воды в полости даёт “лишние” линии в спектре. Таким образом в ходе выполнения данной работы подтвердился вывод, сделанный в [1].

[1] T.N. Grishaeva, A.N. Masliy, A.M. Kuznetsov, *J. Incl. Phen. and Macrocyc. Chem.*, **2017**, 89(3-4), 299–313

e-mail: am_kuznetsov@kstu.ru

DFT РАСЧЕТ УФ-СПЕКТРОВ КОМПЛЕКСОВ ТЕРБИЯ(III) С ТИАКАЛИКС[4]АРЕНОВЫМИ ЛИГАНДАМИ

А.Н. Маслий^а, С.Н. Подъячев^б, А.М. Кузнецов^а

^аКазанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, РФ

^бИнституту органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, Казань, РФ

В работе [1] на уровне PBE/L1 с учетом влияния растворителя в модели РСМ были рассчитаны структурные и термодинамические характеристики комплексов Tb(III) с различными производными тиакаликс[4]аренов. В работе определены энтальпии, энтропии и свободные энергии Гиббса реакций формирования этих комплексов, на основании чего, был сделан вывод о наиболее устойчивой их форме в растворе. Авторами данной работы также были сняты различные экспериментальные спектры исследуемых систем, в том числе и УФ спектры. Расчеты УФ спектров в рамках работы над публикацией [1] не проводились, хотя согласие между расчетными и экспериментальными спектрами могло бы стать дополнительным индикатором корректности сделанных в работе заключений.

В рамках данного исследования были проведены расчеты УФ спектров для лигандов и комплексов из работы [1] и проведено сопоставление расчетных и экспериментальных УФ спектров. Расчеты проводились в программном пакете Orca 4.2.1 на уровне B3LYP с использованием базисных наборов Алрича def2-SVP и def2-TZVP. Визуализация и аппроксимация линейчатых спектров лоренцианами были проведены в программном пакете Avogadro [2], сопоставление расчетных и экспериментальных спектров проведено в пакете Qtiplot [3].

На основании сопоставления расчетных и экспериментальных УФ спектров лигандов согласия получено неглаживание было, однако в ряде работ (например [4]) было показано, что расчетные УФ спектры можно шкалировать. К сожалению методика шкалирования описана не была, поэтому при сопоставлении расчетных и экспериментальных УФ спектров лигандов методом наименьших квадратов были подобраны шкалирующие коэффициенты для базисов def2-SVP и def2-TZVP, которые составили .

Эти шкалирующие коэффициенты были применены к расчетным спектрам комплексов Tb(III) с различными модификациями тиакаликс[4]ареновых лигандов для структур, полученных в работе [1]. Анализ теоретических и экспериментальных УФ спектров полностью подтвердил выводы, сделанные в этой работе на основе термодинамических данных.

[1] S.N. Podyachev et al., *Dalton Trans.*, **2020**, 49, 8298-8313.

[2] M.D. Hanwell et al., *J. Cheminform*, **2012**, 4, 17.

[3] I. Vasilef, QTIPLLOT, Data Analysis and Scientific Visualisation, Universiteit Utrecht, Utrecht, Netherlands, **2013**.

[4] E. I. Musina et al., *Dalton Trans.*, **2016**, 45, 2250-2260.

e-mail: masliy@kstu.ru

ТЕМ, SAED И EDX ИССЛЕДОВАНИЕ АТОМНОЙ СТРУКТУРЫ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСОВЫХ КРИСТАЛЛОВ NiPS₃

И. Панков^a, А. Цатурян^a, Е. Волошина^b, Ю. Дедков^b

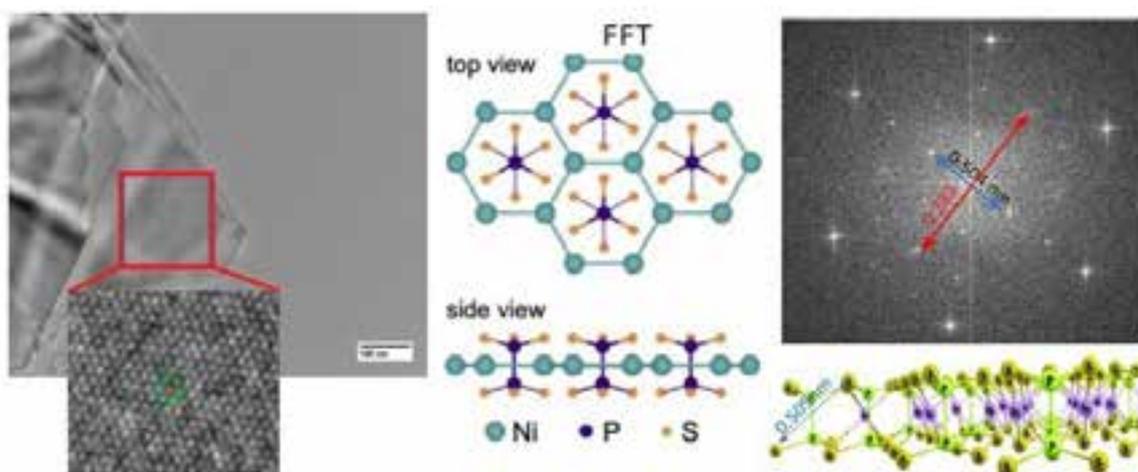
^aЮжный Федеральный Университет, Ростов-на-Дону, РФ

^bШанхайский Университет, Шанхай, КНР

Электронная структура ван-дер-ваальсовых кристаллов NiPS₃ была изучена с помощью спектроскопии ближнего рентгеновского поглощения (NEXAFS) и резонансной фотоэлектронной спектроскопии (ResPES) в сочетании с квантово-химическим моделированием в приближении теории функционала плотности (DFT) [1].

В данной работе представлены результаты исследования слоистых кристаллов NiPS₃ методами просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (HRTEM), электронной дифракции в выбранной области (SAED), а также энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX).

Полученные спектроскопические данные подтвердили количественный и качественный состав кристалла NiPS₃, с помощью HRTEM исследования удалось получить снимки атомного разрешения кристалла в двух ориентациях (“top view” и “side view”), а с помощью сопоставления результатов SAED и FFT удалось получить межатомные расстояния и сопоставить результат с данными из DFT моделирования.



Проведенное исследование представляет собой систематическое изучение данных электронной спектроскопии, позволяющее понять электронную структуру ван-дер-ваальсовых слоистых кристаллов NiPS₃, что имеет первостепенное значение для дальнейших исследований, дающих прочную основу в понимании транспортных, оптических и каталитических свойств подобных систем.

[1] M. Yan, Y. Jin, A. Tsaturyan, A. Makarova, D. Smirnov, E. Voloshina and Yu. Dedkov *J. Phys. Chem. Lett.* 2021, 12, 9, 2400–2405.

Благодарности – Исследование выполнено при поддержке Министерства науки и высшего образования, грант No. 0852-2020-0019. HRTEM измерения проведены в ЦКП ЮФУ «Высокоразрешенная электронная микроскопия»

e-mail: ipankov@sfedu.ru

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
ТИОКАРБАМИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЦИНКА

Т. Самофалова, В. Семенов, А. Лукин, П. Середин, Д. Голощاپов

Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

Интерес к тиокарбамидным координационным соединениям (ТКС) переходных металлов, в частности кадмия и цинка, обусловлен возможностью их использования в качестве прекурсоров при получении пленок сульфидов металлов. В данной работе методами ИК спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) проведено исследование координационных соединений, образующихся в водном растворе при взаимодействии хлорида цинка с тиокарбамидом. ИК спектроскопические исследования проводили методом нарушенного полного внутреннего отражения на ИК спектрометре VERTEX-70 в диапазоне 400–4000 см⁻¹. Спектры КР были измерены на Раман-спектрометре микроскопом РамМикс М532с в спектральном диапазоне 90–4000 см⁻¹ при возбуждении лазером с длиной волны 532 нм.

Анализ ИК-спектров показал, что для выделенного из водных растворов соединения, полученного при взаимодействии хлорида цинка с тиокарбамидом, наблюдается смещение полос валентных колебаний $\nu(\text{CS})$ в низкочастотную область, $\nu(\text{CN})$ и $\nu(\text{NH})$ в высокочастотную область по сравнению с ИК спектрами свободного тиокарбамида. Это связано с понижением порядка связи C–S и повышением порядка связи C–N, происходящим из-за перераспределения электронной плотности в молекуле тиокарбамида при S-координации [1]. В спектре КР изучаемого комплекса в низкочастотной области наблюдаются интенсивные полосы, характеризующие колебания связей “металл–лиганд”. Сравнение наблюдаемых в спектре полос с литературными данными [2, 3] позволяет сделать вывод о том, что полоса при 238 см⁻¹ относится к колебаниям связи Zn–Cl, а полосы при 275 см⁻¹ и 162 см⁻¹ – к колебаниям связи Zn–S.

На основе связей “металл–сера” во внутренней сфере координационного соединения выстраиваются фрагменты кристаллической структуры будущего сульфида, который может быть сформирован при термолизе соответствующего ТКС. При распылении аэрозоля раствора ТКС на нагретую подложку на последней происходит его термодеструкция за счет разрушения связи C–S с образованием твердой фазы сульфида металла. Дефектная структура будущего сульфида зависит от ближайшего окружения комплексообразователя во внутренней координационной сфере, поэтому возможно ее моделирование путем введения различных ацидолигандов. Взаимосвязь между составом и строением окружения центрального иона в ТКС и окружением катиона металла в решетке сульфида является основой для направленного синтеза пленок сульфидов металлов с заданным набором полупроводниковых свойств.

[1] Ю.Я. Харитонов, В.Д. Брега, А.В. Аблов, Н.Н. Проскина, *Журнал неорганической химии*, **1974**, *19*, 2166–2177.

[2] К. Накамото, *ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений*, Москва, Мир, **1991**, 536.

[3] C.D. Flint, M. Goodgame, *J. Chem. Soc. (A)*, **1966**, *1*, 744–747.

e-mail: TSamofalova@bk.ru

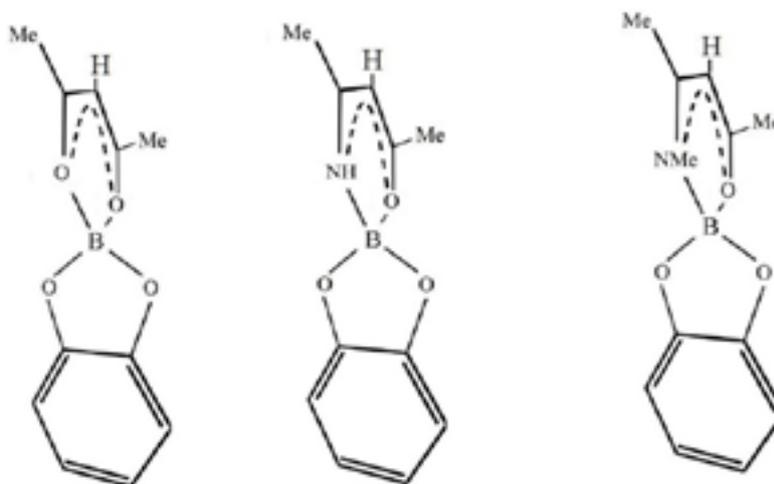
РЕНТГЕНОВСКИЕ ФОТОЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ И ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА СПИРОБОРАТОВ

А. Сидорин^а, С. Тихонов^а, И. Самойлов^б, И. Свистунова^а, Г. Третьякова^а, В. Вовна^а

^аДальневосточный федеральный университет, Владивосток, РФ

^бСанкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, РФ

Материалы на основе спириоборатов находят применение в качестве маркеров ионов металлов, биомаркеров, и лазерных красителей. Подробное изучение электронной структуры хелатов расширяет возможности для направленного синтеза соединений с заданными потребительскими свойствами. В настоящей работе проведен анализ данных об электронной структуре трех спирио-комплексов.



Рентгеновские фотоэлектронные спектры сняты на высоковакуумном фотоэлектронном спектрометре с полусферическим электростатическим анализатором и источником излучения MgK α (1253,6 эВ). Энергии катионных состояний рассчитаны методами внешневалентных функций Грина (OVGF) [1] и теории функционала плотности. Возбужденные состояния смоделированы методами алгебраического диаграммного построения (ADC(2)) [2] и нестационарной теории функционала плотности.

В результате анализа полученных данных определено влияние замещения гетероатомов на энергии и природу переходов, заряды на атомах, локализацию молекулярных орбиталей и другие параметры. В ряду соединений I–III наблюдается дестабилизация орбиталей π_3 и π_4 , что приводит к уменьшению величины энергетической щели и батохромному сдвигу длинноволновой полосы спектров поглощения.

[1] W. Niessen, J. Schirmer, L.S. Cederbaum, *Comp. Phys. Rep.*, **1984**, 1, 57 – 125.

[2] A. Dreuw, M. Woernit, *WIREs Comput Mol. Sci.*, **2015**, 5, 82 – 95.

Благодарности – Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 20-33-90196 «Аспиранты»). Рентгеновские фотоэлектронные спектры получены на базе Научного парка СПбГУ (<http://researchpark.spbu.ru/>). Расчеты методом OVGF были проведены с использованием вычислительных ресурсов Ресурсного Центра «Вычислительный центр СПбГУ» (<http://www.cc.spbu.ru/>). Расчеты методами ADC(2), DFT и TDDFT проведены на оборудовании ЦКП «Дальневосточный вычислительный ресурс» ИАПУ ДВО РАН (<https://cc.dvo.ru/>).

e-mail: sae94@mail.ru, allser@bk.ru, samoilov125rus@mail.ru, vovna.vi@dvfu.ru

ИК-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСНОГО СОЕДИНЕНИЯ НИКОТИНАТА КАЛЬЦИЯ С НИКОТИНАМИДОМ

О. Азизов^а, Х. Шарипов^а, А. Дусматов^б Б. Торамбетов^с

^аИнститут общей и неорганической химии АН Р Уз, г. Ташкент

^бАгентство по развитию фармацевтической отрасли МЗ РУз

^сНациональный университет Узбекистана, Ташкент

Применение координационных соединений в фармацевтической отрасли в течении многих лет является основным научным направлением при создании новых лекарственных препаратов. При этом одним из актуальных проблем современной медицины является лечение болезней сердца, в частности аритмии сердца человека [1].

В данной статье приводятся результаты способы координации синтезированного нового комплексного соединения никотината кальция с никотиномидом $\text{Ca}(\text{НК-Н})_2\cdot 2\text{АНК}$, которое проявило специфическую активность при аритмии сердца.

ИК спектры поглощения записывали в области $400\text{-}4000\text{ см}^{-1}$ на ИК -спектрометре Cary 630 FTIR фирмы Agilent Technologies (США). Некоторые колебательные частоты в ИК-спектрах поглощения свободной молекулы никотинамда, никотината кальция и их комплексного соединения приведены в таблице.

Некоторые основные колебательные частоты в см^{-1}

№ №	Название веществ	Полосы							
		-NH ₂	C=O	CH	C=N	CONH ₂	C-O	COOCa O-Ca	-NH коорд. бидент.
11.	Никотиновая кислота	-	1700	1415	1593	-	1291	-	-
22.	Никотинамид	3356	1613	1390	1613	1674	1200	-	-
33.	Кальций никотинат	-	1602	703, 757	1557	-	1190	1407	-
44.	$\text{Ca}(\text{НК-Н})_2\cdot 2\text{АНК}$	3364	1679	757, 767	1606	1630	1199	1402	1583, 1562 1340, 1326

В ИК-спектре поглощения комплексного соединения « $\text{Ca}(\text{НК-Н})_2\cdot 2\text{АНК}$ » обнаружены следующие частоты: 1679 см^{-1} (C=O), 1630 см^{-1} ($\text{H}_2\text{NC=O}$), 3364 см^{-1} (-NH₂) и внутри водородные частоты при 3154 см^{-1} (C=N), 1606 см^{-1} , 1583 см^{-1} и 1562 см^{-1} соответствующие интенсивным валентным и деформационным колебаниям, частоты 1402 см^{-1} (O-Ca), 1340 см^{-1} , 1326 см^{-1} и 1029 см^{-1} соответствуют бидентатной координационной связи HN [2]. На основании анализа спектроскопических данных установлено, что молекула никотинамида выступает в роли монодентатного лиганда, координируясь через гетероатом азота пиридинового кольца. Анионы никотиновой кислоты координируются бидентатным способом.

[1] В. Беликов, Никотинка и никотинамид, 1996, 383

[2] Ю. Варшавский, Е. Комаров, Д Суглобов, Спектроскопические методы в химии комплексных соединений, 1964, 124.

e-mail: olimjonazizov@mail.ru, torambetov_b@mail.ru

ОБРАЗОВАНИЕ КОМПЛЕКСОВ ВКЛЮЧЕНИЯ ЧЕЛОВЕЧЕСКОГО СЫВОРОТОЧНОГО АЛЬБУМИНА С КУРКУМИНОМ ПО ДАННЫМ ЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ПОГЛОЩЕНИЯ

Т.Р. Усачева¹, Г.А. Гамов¹, А.В. Бычкова²

¹Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, РФ

²Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, Москва, РФ

Куркумин (диферулоилметан) — основной куркуминоид, полифенол, входящий в состав корня куркумы. Благодаря своей биологической активности, включающей противовоспалительное, потенциально противоопухолевое и антибактериальное, антиоксидантное и гепатопротекторное действие, а также низкой токсичности, куркумин привлекает повышенное внимание исследователей. Одним из важных этапов доставки биологически активных соединений в живые клетки является связывание этих веществ с транспортными белками крови. Целью настоящей работы является исследование образования ассоциатов человеческого сывороточного альбумина (HSA) с куркумином (Cur) методом электронной спектроскопии поглощения.

При спектрофотометрическом титровании, к 2.6 мл раствора в спектрофотометрической кювете, содержащей $(1.2 - 1.5) \cdot 10^{-5}$ моль/л HSA (итоговая концентрация в кювете) и необходимый фосфатный буфер с pH 6.0 либо 7.5, добавлялось 9-10 порций по 8-10 мкл диметилсульфоксидного раствора Cur концентрацией $4.64 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Применение ДМСО в качестве растворителя обусловлено малой растворимостью Cur в воде [1]. Таким образом, в конце титрования концентрация Cur в кювете составляла $(1.55-1.72) \cdot 10^{-5}$ моль/л. Полученные спектральные данные обрабатывались при помощи программного обеспечения KEV [2], учитывая светопоглощение при длинах волн 280 нм (максимум, характерный для чистого HSA), 428 нм (максимум, характерный для чистого Cur), 342-355 нм, 448 нм (максимумы, проявляющиеся при образовании ассоциата). Рассчитанные по спектральным данным константы устойчивости ассоциатов HSA с Cur приведены в таблице.

Константы устойчивости комплекса куркумина с человеческим сывороточным альбумином при различных значениях pH

pH	6.0	7.5
$\lg K_{\text{сф}}$ (к-во эксп-тов)	3.90 ± 0.27 (n = 3)	4.63 ± 0.12 (n = 5)

[1] R. Jagannathan, P. M. Abraham, P. Poddar *J. Phys. Chem. B* **2012**, 116, P. 14553-14540.

[2] A.N. Meshkov, G.A. Gamov *Talanta*. **2019**, 198, P. 200-205.

Благодарности – Исследование проведено в Институте термодинамики и кинетики химических процессов Ивановского государственного химико-технологического университета (ИГХТУ) при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (госзадание FZZW-2020-0009).

e-mail: ggamov@isuct.ru, anna.v.bychkova@gmail.com, oxt@isuct.ru



**СИНТЕЗ, СПЕКТРАЛЬНЫЕ
СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ
КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ**

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ КАК СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПРЕКУРСОРОВ ЛЕКАРСТВЕННЫХ СРЕДСТВ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Е. Андрийченко, В. Зеленов, В. Бовыка

Кубанский государственный университет, Краснодар, РФ

Соединения меди и цинка находят широкое применение в медицине, промышленности и сельском хозяйстве. Комплексы с пиридинкарбоновыми кислотами (никотиновой, пиколиновой) являются эффективными биодобавками, а соединения меди с аминокислотами и фенантролином зарекомендовали себя как серьезные конкуренты противораковым препаратам семейства цисплатина благодаря сравнительно низкой токсичности и меньшей стоимости.

Существует значительное количество методов получения комплексных соединений, однако широкий спектр задач, которые возникают в связи с потребностями современной промышленности, обуславливает необходимость совершенствования данных методов и создания новых. В связи с этим были разработаны способы получения координационных соединений меди и цинка на основе метода электрохимического синтеза [1–2]. В отличие от традиционных методов электрохимический синтез позволяет получить целевое соединение напрямую из соответствующего металла, что дает ряд преимуществ, включая возможность тонкой настройки параметров процесса и синтез высокочистых веществ, подходящих для медицинских целей.

Выбор оптимальных значений плотности тока, концентрации лиганда и времени синтеза, а также использование многокомпонентных неводных и водно-органических растворителей позволило добиться высоких выходов целевых продуктов. В тех случаях, когда образующийся в системе осадок вызывал нежелательные поляризационные эффекты, целесообразным оказалось проведение электролиза в импульсном переменноточковом режиме, при котором осуществляется регулярное самоочищение электродов.

Данный подход был применен для получения микрочастиц оксалата меди с нестандартной морфологией: прямоугольных шестигранников, плоских дисков и т.п. Показано, что форма и размер образующихся микроструктур сильно зависят от состава раствора электролита и особенно – от присутствия компонента с высоким донорным числом (диметилсульфоксид, диметилформамид). Такие частицы могут быть использованы в качестве прекурсоров пористого микро-/наноразмерного оксида меди, применяемого в производстве катализаторов, литий-ионных и солнечных батарей.

[1] В.И. Зеленов, Е.О. Андрийченко, В.Е. Бовыка, Е.О. Екотова, *Патент РФ №2711449* от 17.01.2020.

[2] В.И. Зеленов, Е.О. Андрийченко, Л.В. Синецкая, В.Е. Бовыка, *Патент РФ №2702119* от 04.10.2019.

e-mail: leka91@mail.ru, LIVZ74@yandex.ru, bovyka@bk.ru

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЦИНКА С НЕКОТОРЫМИ ОРГАНИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ

В. Бовыка, В. Зеленов, Е. Андрийченко, А. Петренко

Кубанский государственный университет, Краснодар, РФ

Координационные соединения цинка представляют значительный интерес, так как цинк является «металлом жизни» по классификации Уильямса. Для получения лекарственных препаратов необходимо использовать образцы высокой степени чистоты, не содержащие токсичных ионов тяжелых металлов, а высокочистый цинк в силу ряда кинетических факторов крайне медленно взаимодействует с кислотами. Одним из наиболее перспективных методов получения высокочистых препаратов является электрохимический синтез. Применение данного метода позволяет синтезировать целевые вещества со значительной экономией времени, а возможность регулирования параметров процесса в широких пределах обеспечивает получение продуктов с заранее заданными свойствами.

По этой причине нами предложено использовать метод электрохимического синтеза для получения соединений цинка с карбоновыми кислотами. Методика эксперимента описана нами ранее [1]. Растворение цинка сопровождается окрашиванием раствора и появлением новых полос в УФ-области спектра, что, в соответствии с литературными данными, свидетельствует о комплексообразовании с лигандами, содержащимися в растворе электролита (например, с салициловой или никотиновой кислотами).

Серией экспериментов было выявлено оптимальное значение плотности электрического тока, при котором, с одной стороны, удается получить максимальный выход целевого комплексного соединения, а с другой стороны – избежать эрозии электрода, что приводит к загрязнению полученного соединения порошком металла.

Варьирование состава растворителя и концентрации электропроводящих добавок позволило выявить влияние характера среды на результаты синтеза. Так, например, было показано, что наиболее эффективно использование хлорида калия, оказывающего активирующее действие на процесс синтеза. Использование методики с применением импульсного тока позволило избежать поляризационных явлений, которые возникают за счет высокой адгезии синтезированного соединения к материалу электрода.

По окончании процесса электрохимического синтеза были выделены порошкообразные продукты реакции, которые анализировали на содержание металла, лигандов и кристаллизационной воды. Спектроскопическое исследование веществ позволило установить вероятную структуру координационного узла. В зависимости от условий синтеза были получены комплексные соединения различного состава: например, ЯМР-спектроскопическим исследованием было выявлено, что в состав некоторых образцов входят сольватные молекулы диметилсульфоксида.

[1] В.И. Зеленов, И.В. Шабанова, М.Н. Цокур, *Изв. вузов. Химия и хим. технология*, **2009**, 4, 114-116.

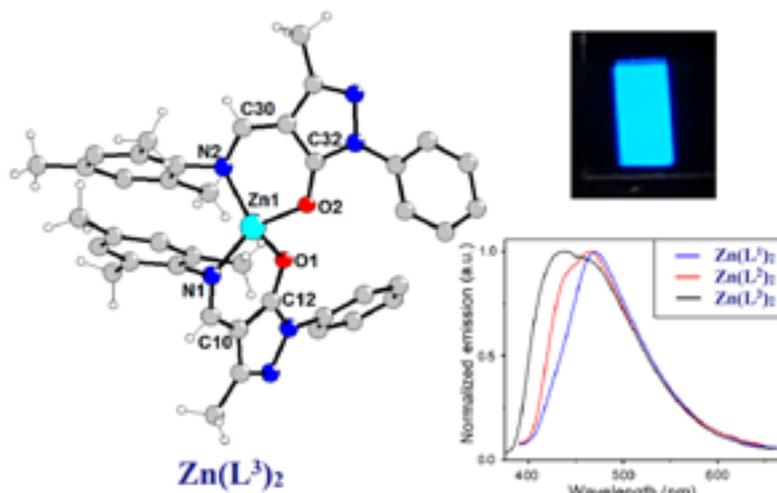
e-mail: bovyka@bk.ru, LIVZ74@yandex.ru, leka91@mail.ru, annapetrenko2002@gmail.com

ФОТО И ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСОВ ЦИНКА С АЗОМЕТИНОВЫМИ ПРОИЗВОДНЫМИ 3-МЕТИЛ-1-ФЕНИЛ-4-ФОРМИЛ-ПИРАЗОЛ-5-ОНА

Е. Брага^а, А. Гусев^а, В. Шульгин^а

^а *Крымский федеральный университет им. В.И. Вернадского», Симферополь, РФ*

Одним из ключевых направлений современного материаловедения является получение материалов обладающих эффективной излучательной способностью, перспективных для создания органических светодиодов (OLED), лазеров, хемосенсоров и твердотельных источников света (SSL). Но, на сегодняшний день, производство синих монохроматических материалов на основе подобных соединений остается нерешенной проблемой, препятствующей массовому внедрению электролюминесцентных устройств в промышленность. Это связано с их низким сроком службы, высокой стоимостью и деградацией под действием УФ излучения; кроме того, спектры люминесценции таких комплексов не всегда удовлетворяют требованиям чистоты цвета.



Серия комплексов цинка на основе азометиновых производных 3-метил-1-фенил-4-формил-пиразол-5-она проявляющих интенсивную синюю люминесценцию была получена и охарактеризована методами ИК-спектроскопии, ТГА и ДСК, РСА, циклической вольтамперометрии, элементного анализа и DFT. Все новые комплексы демонстрируют высокую термическую стабильность и интенсивную синюю фотолюминесценцию. Целевые комплексы использованы в качестве материала для эмиссионного слоя в новых флуоресцентных светодиодах. Все устройства демонстрируют низкое входное напряжение (3,2-4,0 В), яркость на уровне 4300-11600 Кд м⁻² и внешний квантовый выход до 3,2%, что является хорошим показателем для чисто флуоресцентных OLED.

[1] Tang C. W.; Van Slyke S. A. Organic electroluminescent diodes. Appl. Phys. Lett. 1987, 51, 913.

[2] Burroughes, J. H.; Bradley, D. D., Brown, A. R.; Marks R. N.; Mackay, K.; Friend, R. H.; Burns, P. L.; Holmes, A. B. Light-Emitting Diodes Based on Conjugated Polymers. Nature 1990, 347, 539–541.

e-mail: braga.yelena@ya.ru

СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА КОМПЛЕКСОВ КОБАЛЬТА(III) С ЗАМЕЩЕННЫМИ 2-[(БЕНЗИМИДАЗОЛ-1-ИЛ)ИМИНОМЕТИЛ]ФЕНОЛАМИ

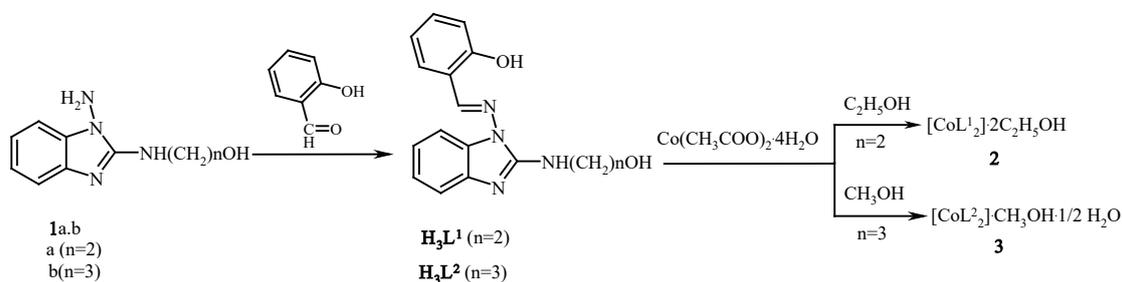
А. Бурлов^а, Т. Кузьменко^а, В. Власенко^б, Ю. Кощиченко^а, Б. Чальцев^а, М. Кискин^с

^аНИИ физической и органической химии ЮФУ, Ростов-на-Дону, Россия

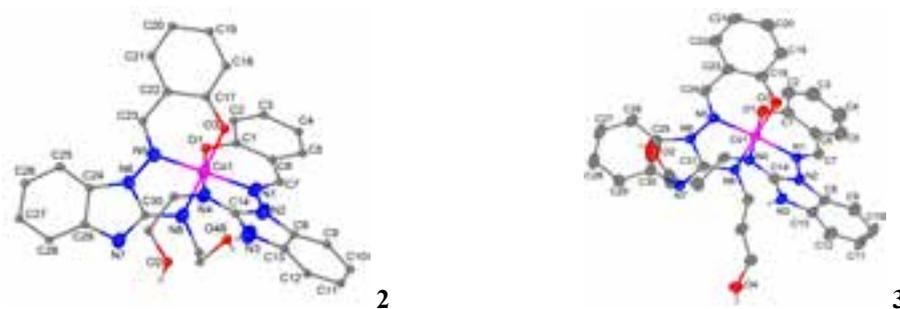
^бНИИ физики ЮФУ, Ростов-на-Дону, Россия

^сИнститут общей и неорганической химии РАН им.Н.С. Курнакова, Москва, Россия

Осуществлен синтез комплексов кобальта(III) (**2**, **3**) с 2-{(E)-[2-(2-гидроксиэтиламино)бензимидазол-1-ил]иминометил} фенолом (H_3L^1) и 2-{(E)-[2-(3-гидроксипропиламино)бензимидазол-1-ил]иминометил} фенолом (H_3L^2).



Кристаллическая структура **2**, **3** установлена методом РСА. Соединения **2** и **3** кристаллизуются в триклинной пространственной группе $P\bar{1}$ где **2** представляет собой сольват с двумя молекулами этанола, **3** - сольват с одной молекулой метанола и 1/2 молекулы воды.



Оба комплекса представляют собой мооядерные молекулы образованных катионом кобальта(III) и трисхелатными моно- и дианионной формами лигандов, [CoL(HL)]. Координационное окружение атома кобальта (хромофор CoN_4O_2) в обоих соединениях соответствует искаженному октаэдру, расстояния Co-N (1.895(4)-1.930(4) Å для **2**, 1.893(2)-1.930(2) Å для **2**,) и Co-O (1.897(3) и 1.899(3) Å для **2**, 1.891(2) и 1.899(2) Å для **3**) указывают на трёхвалентное состояние атома кобальта. Трисхелатные лиганды формируют два хелатных цикла – пятичленный (CoN_2CN) и шестичленный ($CoNC_3O$), которые лежат практически в одной плоскости, среднее отклонение атомов от среднеквадратичной плоскости сопряженных циклов составляет 0.0629 Å для Co(HL) и 0.1174 Å для Co(L) в **2** и 0.0259 Å для Co(HL) и 0.0550 Å для Co(L) в **3**. Угол между плоскостями трисхелатных лигандов близок к прямому - 81.03(8)° в **2** и 87.44(4)° в **3**.

Благодарности – Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (Государственное задание в области научной деятельности Южного федерального университета, проект № 0852-2020-0031).

e-mail: anatoly.burlov@yandex.ru

СИНТЕЗ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСА ЦЕРИЯ (III) С ЦЕФАЗОЛИНОМ

А.А. Варламова, М.А. Феофанова, Т.В. Крюков, В.М. Никольский

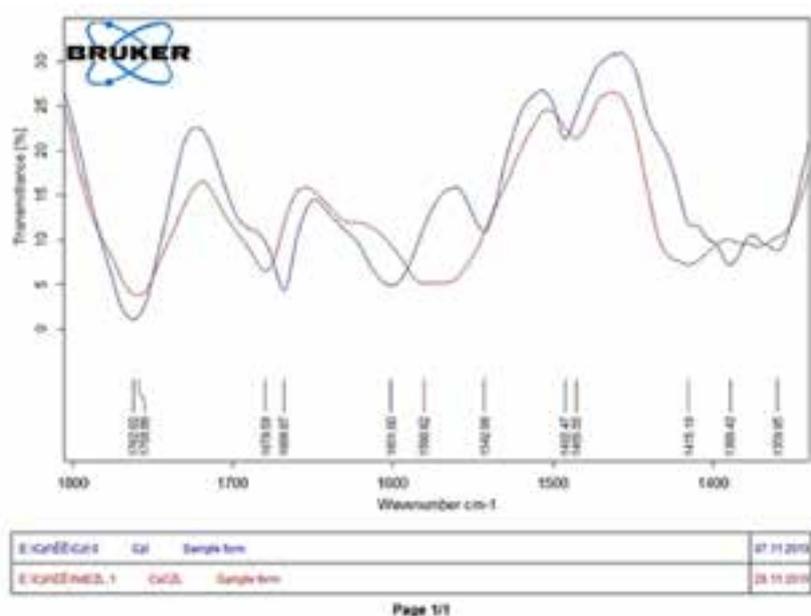
Тверской государственный университет, Тверь, РФ

Взаимодействием водных растворов хлорида церия и натриевой соли цефазолина (NaCzl) были получены и выделены в твердом виде комплексы цефазолина. Полученные соединения исследованы методом ИК спектроскопии.

Цефазолин – антибиотик цефалоспориновой группы относящийся к первому поколению, так же он является антибиотиком кислотного типа и содержит одну карбоксильную группу. В медицине используется в виде натриевой соли NaCzl.

Для проведения эксперимента использовали натриевые соли цефазолина (NaCzl) производства компании «Деко» г. Москва. Комплексы были получены в виде осадков в результате взаимодействия в нейтральном водном растворе хлоридов неодима и европия и натриевой соли цефазолина в мольном соотношении 1:3, затем были высушены на воздухе при комнатной температуре.

Исследование полученных образцов методом ИК спектроскопии показало, что в процессе получения комплексов химическая структура антибиотиков не претерпела изменений, так как ИК спектры комплекса церия и соответствующей натриевой соли схожи между собой.



Смещение полос поглощения валентных колебаний $-C=O$ бета-лактамной и амидной $-C=O$ групп, можно расценивать как координацию этих групп с лантаноидом.

e-mail: varlamova-1995@mail.ru

СИНТЕЗ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСА НЕОДИМА (III) С ГЕПАРИНОМ

А. Варламова, М. Скобин, М. Феофанова, Т. Крюков

Тверской государственный университет, Тверь, РФ

Данные тезисы являются частью обширного исследования комплексов редкоземельных элементов (РЗЭ), в частности, неодима с гепарином (биополимер НЗНер группы глюкозаминогликанов, используемый в медицине в качестве антикоагулянта). Ранее было показано, что введение в биосистемы ионов РЗЭ может значительно повысить эффективность антикоагулянтов крови. На примере исследования комплексов гепарина с тербием установлено, что в процессе конкурентного комплексообразования ионов РЗЭ и кальция с белками, ответственными за свертывание крови, возрастает антикоагулянтная активность препарата.

Твердый комплекс $[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Hep}]_n$ был синтезирован смешением растворов NdCl_3 и $\{\text{Na}_3\text{Hep}\}_n$ в эквимольных количествах, с последующим доведением объема раствора до 50 мл при оптимальном значении $\text{pH} = 4.5$, установленном по диаграмме распределения комплексных форм. Добавлением ацетона в объемном соотношении 1:2 получали гелеобразный осадок, который после промывания ацетоном отделяли центрифугированием с последующей сушкой на воздухе.

ИК-спектры образцов-таблеток с KBr записывали на приборе фирмы Bruker «Equinox 55» в диапазоне $450 - 4000 \text{ см}^{-1}$. Интерпретацию характеристических полос поглощения в ИК-спектре $[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Hep}]_n$ проводили сопоставлением со спектральными характеристиками натриевой соли гепарина (рис. 1).

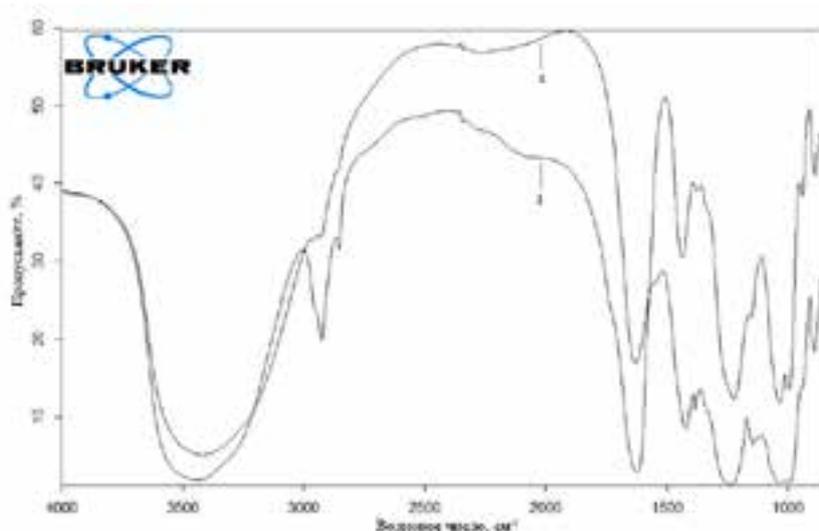


Рис. 1. ИК-спектр: 1 – $[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Hep}]_n$, 2 – $\{\text{Na}_3\text{Hep}\}_n$.

Широкая полоса при 3418 см^{-1} соответствует валентным колебаниям связей в функциональной группе О-Н, полоса при 1631 см^{-1} у $[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Hep}]_n$ принадлежит деформационным колебаниям воды и асимметричным валентным колебаниям связи С=О в карбоксилатной группе, а полоса при 1438 см^{-1} характеризует асимметричные валентные колебания связи С=О.

На спектре комплекса гепарина с неодимом в диапазоне $1140 - 1100 \text{ см}^{-1}$ характеристического пика группы С-О-Н не наблюдается, вероятно, в результате его смещения, вызванного координацией кислорода гидроксильной группы с неодимом.

Пики при частотах 1227 и 1036 см^{-1} на спектрах натриевой соли гепарина соответствуют асимметричным и симметричным колебаниям связи S=O внутри сульфонатной и аминосульфонатной групп.

В диапазоне частот ниже 1000 см^{-1} можно выделить валентные асимметричные колебания С-О-С при 888 (в моносахаридном кольце) и 942 см^{-1} (гликозидные связи).

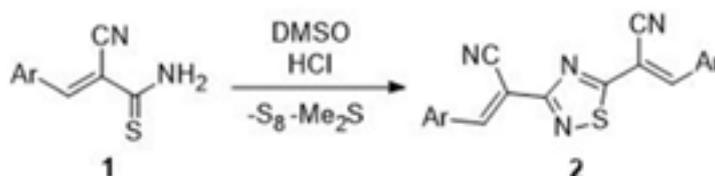
e-mail: varlamova-1995@mail.ru

ОКИСЛЕНИЕ 3,5-(А-ЦИАНОСТИРИЛ)-1,2,4-ТИАДИАЗОЛОВ ПО РАДЗИШЕВСКОМУ

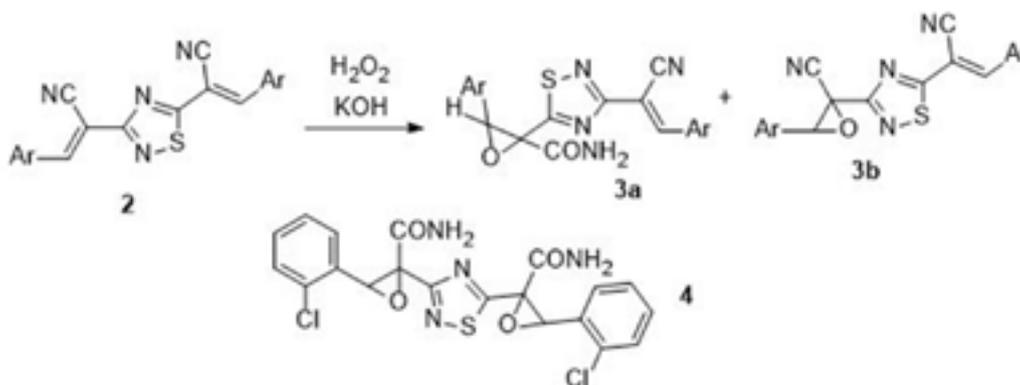
П. Дахно, В. Доценко, А. Левченко

Кубанский государственный университет, Краснодар, РФ

Ранее было установлено [1], что в результате окислительной димеризации арилметиленицианотиоацетамидов **1** в системе ДМСО–НСl образуются функционально замещённые производные 1,2,4-тиадиазола **2**.



Благодаря наличию акрилонитрильных фрагментов, полученные соединения **2** могут быть подвергнуты дальнейшим превращениям. Известно, что акрилонитрилы вступают в реакцию Радзишевского (окислительный гидролиз нитрилов до амидов) с одновременным эпоксицированием и образованием эпоксиамидов [2]. Полученные нами производные 1,2,4-тиадиазола **2** были окислены в условиях реакции Радзишевского (H_2O_2 , KOH) с вовлечением одного из акрилонитрильных фрагментов и образованием эпоксиамидов **3a** и **3b** с умеренными выходами (до 50%). Установлено, что реакция протекает неселективно, и дает смесь продуктов региоизомерного окисления. Лишь в одном из случаев удалось выделить продукт двойного эпоксицирования **4**. Полученные амиды представляют интерес как реагенты для гетероциклического и супрамолекулярного синтеза. Строение полученных соединений подтверждено спектральными данными.



[1] В. Доценко, С. Кривоколыско, ХГС, **2013**, 4. 682-690.

[2] V. Dotsenko, S. Krivokolysko, V. Litvinov, J. *Heterocyclic Chem.*, **2011**, 48, 1, 162-167.

e-mail: p.dahno@yandex.ru

ТЕТРАМЕТОКСИКАРБОНИЛЦИКЛОПЕНТАДИЕНОВЫЕ ЛИГАНДЫ И ИХ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСЫ

Г. Душенко

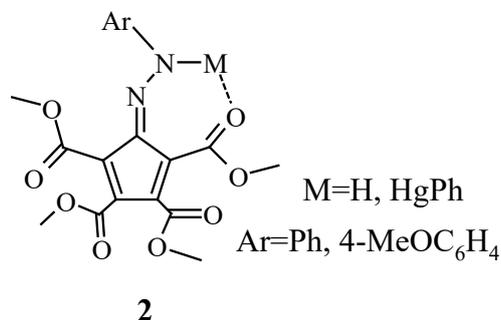
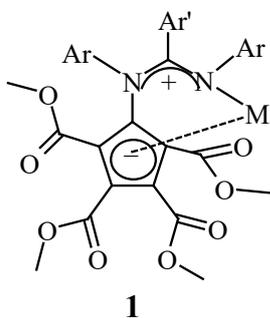
*НИИ физической и органической химии Южного федерального университета,
Ростов-на-Дону, РФ*

Пентаметоксикарбонилциклопентадиен является важным лигандом для синтеза металлокомплексов в координационной химии. Недавно была открыта возможность применения его производных, функционализированных по сложноэфирным группам, в качестве энантиоселективных кислотных органокатализаторов Бренстеда [1]. Пентаметоксикарбонилциклопентадиенид анион используется для получения комплексов с переносом заряда с органическими катионами и катион-радикалами для нужд молекулярной электроники и для создания полимерных ионных жидкостей с высокой ионной проводимостью.

Нами был синтезирован широкий ряд хиральных бидентатных лигандов - тетраметоксикарбонилциклопентадиенов с амидинильной группой в боковой цепи и металлокомплексов **1** калия, таллия (I), ртути (II) и золота (I) на их основе [2]. Методами РСА, ИК, УФ, ЯМР ^1H , ^{13}C и масс-спектроскопии исследовано строение лигандов и металлокомплексов **1** в кристаллическом состоянии и в растворах. Также нами были получены арилгидразоны тетраметоксикарбонилциклопентадиенона и их ртутные комплексы **2**. В гидразонах и их Hg(II)-производных **2** атом металла (водорода) связан с атомом азота гидразонного фрагмента и внутримолекулярно координирован карбонильным атомом кислорода CO_2Me группы. С помощью методов ДЯМР ^1H , ^{13}C в соединениях **2** изучена син-анти изомеризация относительно двойной $\text{C}=\text{N}$ связи и сопровождающая ее перекоординация атома ртути (водорода) ($\Delta G_{25^\circ\text{C}}^\ddagger = 17.9$ и 17.6 ккал/моль соответственно). Соединения типа **2** с электронодонорными заместителями в арильном ядре являются донор- π -акцепторными хромофорами, которые имеют перспективу использования в фотовольтаике, нелинейной оптике, а также при создании органических светодиодов и органических полевых транзисторов [3].

$\text{M} = \text{H}, \text{K}, \text{Tl}, \text{Hg}(4\text{-Me}_2\text{NC}_6\text{H}_4),$
 $\text{Au}(\text{PPh}_3)$

$\text{Ar} = 4\text{-MeC}_6\text{H}_4, \text{Ar}' = \text{Ph}, 1\text{-C}_{10}\text{H}_7,$
 $2\text{-BrC}_6\text{H}_4, 2\text{-ClC}_6\text{H}_4, 2\text{-MeOC}_6\text{H}_4$



$\text{M} = \text{H}, \text{HgPh}$

$\text{Ar} = \text{Ph}, 4\text{-MeOC}_6\text{H}_4$

[1] C.D. Gheewala, B.E. Collins and T.H. Lambert, *Science*, **2016**, *351*, 961-965.

[2] V.I. Minkin, I.E. Mikhailov, G.A. Dushenko and A. Zschunke, *Russ. Chem. Rev.*, **2003**, *72*, 867-897.

[3] K.P. Trainov, R.F. Salikov, Yu.N. Luponosov, P.S. Savchenko, A.L. Mannanov, S.A. Ponomarenko, D.N. Platonov and Yu.V. Tomilov, *Mendeleev Commun.*, **2019**, *29*, 304-306.

Благодарности - Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (госзадание в сфере научной деятельности, проект № 0852-2020-0031).

e-mail: gadushenko@sfedu.ru

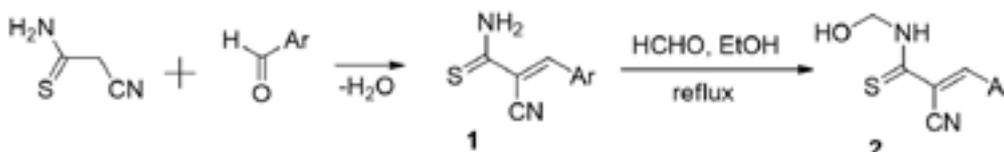
СИНТЕЗ НОВЫХ ПОЛИДЕНТАТНЫХ ЛИГАНДОВ N-ГИДРОКСИМЕТИЛИРОВАНИЕМ 2-ЦИАНОТИОАКРИЛАМИДОВ

Левченко А.Г., Дахно П.Г., Доценко В.В.

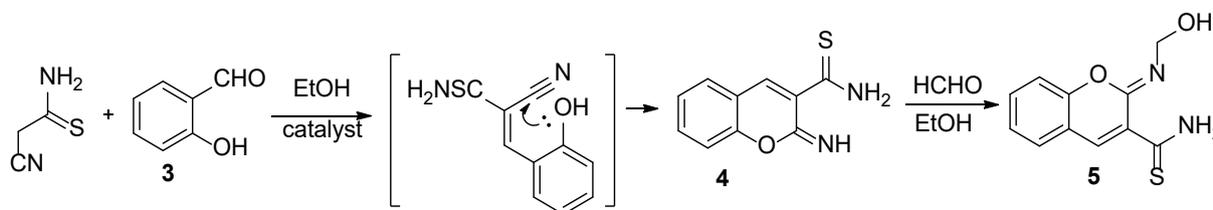
ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет» г. Краснодар

Продукты конденсации цианотиоацетамида с альдегидами - (E) - арилметиленианотиоацетамиды - оказались легкодоступными и многофункциональными исходными реагентами в химии S,N-содержащих соединений. Мы решили изучить взаимодействие формальдегида с тиоамидами как возможный способ получения N - (гидроксиметил)тиоамидов - новых соединений для комплексообразования, представители этого класса выступают в качестве бидентатных лигандов для создания селективных сорбентов для ионов тяжелых металлов - таких как Cu (II), Cd (II) и Hg (II) [1,2].

Было обнаружено, что ненасыщенные тиоамиды 1 легко реагируют с избытком 37% формальдегида при нагревании в EtOH в отсутствие каких-либо катализаторов с образованием продуктов N-гидроксиметилирования 2. Соединения 2 имеют несколько более интенсивный цвет, чем исходные соединения 1. Мы предполагаем, что умеренные выходы (46-60%) обусловлены лучшей растворимостью по сравнению с исходными тиоамидами 1 в водно-спиртовой среде, а также побочными реакциями гидролиза (ретро-Кнёвенагеля) исходных акриловых тиоамидов 1. Добавление как основных (K₂CO₃), так и кислых (HCl) катализаторы приводят к осмолению реакционной массы и не влияют на процесс.



Примечательно, что салициловый альдегид 3 в ходе конденсации с цианотиоацетамидом претерпевает внутримолекулярную конденсацию, продуктом которой является производное 2-иминохромена 4, который в свою очередь, реагирует с раствором формалина, образуя соединение 5.



Структуры N- (метил)тиоамидов 2, 5 были подтверждены ИК-и ЯМР-спектроскопией.

[1]. Liu C.Y., Chang H.T., Hu C. Complexation reactions in a heterogeneous system // *Inorg. Chim. Acta.* **1990.** Vol. 172. №. 2. P. 151-158.

[2]. Liu C.Y., Hu C.C., Yeh K.Y., Chen M.J. Synthesis of chelating resins and its application in ligand exchange chromatography // *Fresenius J. Anal. Chem.* **1991.** V. 339. № 12. P. 877-881.

e-mail: levchenko.arin@yandex.ru

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОДЛИННОСТИ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ВЕЩЕСТВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ХРОМОГЕННОЙ РЕАКЦИИ АЗОСОЧЕТАНИЯ И ПОСЛЕДУЮЩЕГО КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ

Д. Марченко^b, В. Островская^a

^a25 Государственный научно-исследовательский институт химмотологии
Министерства обороны Российской Федерации, Москва, РФ

^bРоссийский государственный университет нефти и газа НИУ им. И.М. Губкина, Москва, РФ

Фотометрическое определение подлинности и качества лекарственных веществ (ЛВ), содержащих гидрокси- или аминоксильные группы, проводят с использованием хромогенной реакции их азосочетания с диазоарилсоединениями [1]. Ограниченная спектральная селективность метода затрудняет прямое определение ЛВ в их смеси. Возможности повышения селективности метода открываются при использовании темплетной реакции азосочетания с бидентатным диазоарилсоединением и ионом металла, с образованием координационного соединения из возникающего хелатирующего полидентатного азосоединения. При использовании хромогенной индикаторной полосы на основе бидентатной 2-гидрокси-4-нитрозо-4-{2'-[5''-(2-диазо-5-нитрофенил)-1'',5''-диоксапентил]-4'-нитрофенил}-4-азабутилцеллюлозы 4-толилсульфата [2], увеличивается вариативность возможностей хелатообразования за счет образования азокрасителей с различными типами координационной полости (КП) и с различными металлами (таблица). Максимумы спектров поглощения (λ_{\max}) комплексов ряда азопродуктов лево-допа, пиридоксина, фолиевой кислоты с металлами находятся в области 560–570 нм, батохромно сдвинуты более, чем на 100 нм, по отношению к λ_{\max} азопродуктов, что делает возможным прямое фотометрическое определение ЛВ.

Таблица. Характеристики продуктов двухступенчатых реакций ЛВ

ЛВ	Азопродукт ЛВ		Цвет* координационного азопродукта				
	Тип КП	Цвет	Ag(I)	Au(III)	Cu(II)	Ni(II)	Fe(III)
Адреналин	[N ₂ O ₃]	С-О	-	-	К	-	-
Доксициклин	[NO ₃]	Ж-О	-	-	-	-	С-К
Лево-Допа**	[N ₂ O]	О	Ч	-	-	-	-
Норадреналин	[N ₂ O ₃]	С-О	-	С-К	-	-	-
Пиридоксин	[N ₂ O ₂]	Кр-О	-	-	Сине-Ф	-	-
Витамин В ₉ ***	[N ₃ O ₃]	О	-	-	-	С-К	-

*С – светло; О – оранжевый, Кр – красный; Ж – желтый; Ф – фиолетовый; К – коричневый, Ч – черный. **L-3-(3,4-дигидроксифенил)аланин гидрохлорид. ***Фолиевая кислота.

Таким образом, предложен прием повышения селективности тест-определения близких по характеристикам лекарственных веществ путем координации образующегося хелатирующего полидентатного твердофазного реагента.

[1] D.G. Watson. *Pharmaceutical analysis*, 3 ed. London–N.Y., 2012.

[2] В.М. Островская, Л.К Шпигун., Я.В. Шушеначев, *Пат. 2680391 РФ. 2019.* // Б.И. 2019. №. 5.

e-mail: ostrigic@mail.ru, dmitrismailr@mail.ru

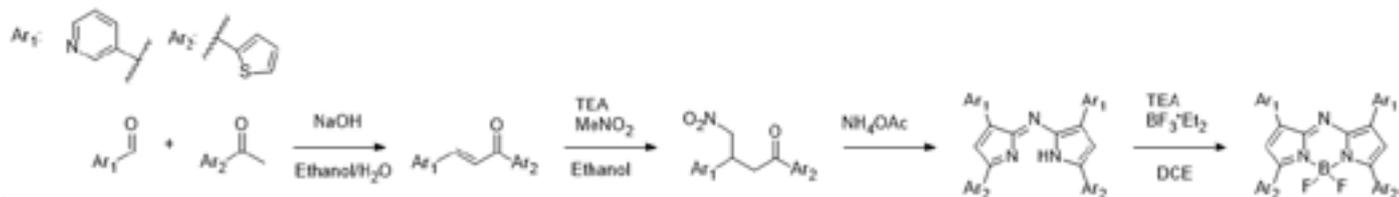
РАЗРАБОТКА И ОПТИМИЗАЦИЯ МЕТОДИКИ СИНТЕЗА НОВОГО ФЛУОРЕСЦЕНТНОГО КОМПЛЕКСА СЕМЕЙСТВА АЗА-BODIPY

Д. Меркушев, Е. Бобышкина, Т. Кокурина, Ю. Марфин

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, РФ

Развитие современной биомедицины связано с разработкой методов индивидуального лечения. Для успешного развития данного подхода требуются диагностические данные, перспективным источником которых являются флуоресцентные сенсоры. Одной из самых популярных платформ для их создания являются BODIPY – борфторидные комплексы дипирролилметена. Данные соединения сочетают в себе высокие спектральные характеристики и химическую устойчивость. Но главным преимуществом является возможность проведения глубокой химической модификации комплексов BODIPY относительно простыми методами, что позволяет придавать им сенсорные свойства по отношению к широкому спектру физических и химических параметров микроокружения.

В данной работе был проведен синтез нового комплекса аза-BODIPY с пиридинными заместителями в 1,7-положениях бордипириинового ядра. С целью повышения выхода продукта реакции, упрощения и ускорения процессов, стандартная методика синтеза была подвергнута модификации. Так, этап альдольно-кетоновой конденсации проводили в смеси этанол-вода при пониженных температурах, что позволило выделить чистый продукт простой фильтрацией. Реакция присоединения по Михаэлю проводилась с использованием триэтиламина и этанола, что позволило вести синтез при более высоких температурах и, соответственно, с более высокой скоростью. Образование лиганда дипирролилметена вели в расплаве ацетата аммония, что также позволило значительно сократить временные затраты. Лиганд выделяли через комплексообразование с ионами Hg^{2+} . Образовавшийся нерастворимый комплекс промывали несколько раз водой и этанолом, затем ионы ртути удаляли комплексообразованием с ЭДТА. После экстракции чистый продукт подвергали комплексообразованию с эфиром трифторида бора с образованием аза-BODIPY, который в дальнейшем анализировали физико-химическими, в том числе спектральными методами.



Наличие донорных атомов азота в пиридине обуславливает проявление соединением сенсорных свойств на ионы ртути и других тяжелых металлов. Дальнейшая работа будет направлена на перевод атомов азота в четвертичную форму, что позволит закреплять краситель внутри живых клеток для дальнейшего анализа.

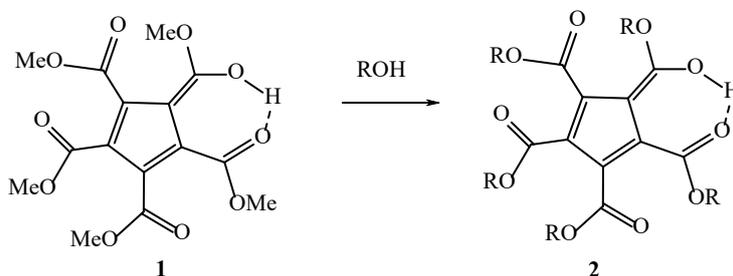
Благодарности – Работа выполнена при поддержке стипендий Президента РФ молодым ученым и аспирантам (проект № СП-5338.2021.4).

e-mail: merkushev@isuct.ru, ymarfin@gmail.com

СИНТЕЗ, ПЕРЕГРУППИРОВКИ
И КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ПРОИЗВОДНЫХ
ПЕНТАКАРБОКСИЦИКЛОПЕНТАДИЕНАИ. Михайлов*НИИ физической и органической химии Южного федерального университета,
Ростов-на-Дону, РФ*

Пентакарбометоксициклопентадиен (РССР **1**) привлекает к себе пристальное внимание со времени его синтеза в 1942 г., поскольку является сильной органической кислотой, близкой по силе к HCl. Стабильный анион РССР⁻ образует устойчивые на воздухе и растворимые в воде соли со многими катионами. На основе РССР **1** были получены многочисленные металлокомплексы с координацией атома металла в основном по атомам кислорода карбонильных групп. Обнаружен потенциал рутениевых комплексов РССР в создании противораковых препаратов. Путь к РССР **1** состоит в конденсации малонового эфира с тремя эквивалентами диметилацетилендикарбоксилата в присутствии уксусной кислоты и пиридина с последующим действием ацетата калия и хлорида бензилтриметиламмония в качестве катализатора фазового перехода. При подкислении водного раствора полученного таким образом пентакарбометоксициклопентадиенида калия выделяется РССР **1** [1].

Нами были синтезированы элементоорганические производные РССР и изучено их флуктуирующее поведение, а также было показано, что арилазо и тιο производные РССР могут использоваться как эффективные переносчики функциональных групп [2]. Привлекательной особенностью РССР **1** является то, что карбометоксильные заместители в нем можно легко функционализировать и получать широкий ряд его аналогов. Так, в последнее время это направление активно развивалось и были получены функционализированные пентакарбоксициклопентадиены РССР **2**, на основе которых были созданы новые хиральные органические катализаторы энантиоселективных реакций Дильса-Альдера, катионной полимерии зации виниловых эфиров, энантиоселективного протонирования силленольных эфиров, аминометилирования и других важных химических процессов [3].



[1] M.A. Radtke, C.C. Dudley, J.M. O'Leary and T.H. Lambert, *Synthesis*, **2019**, 51, 1135–1138.

[2] V.I. Minkin, I.E. Mikhailov, G.A. Dushenko and A. Zschunke, *Russ. Chem. Rev.*, **2003**, 72, 867-897.

[3] C.D. Gheewala, M.A. Radtke, J. Hui, A.B. Hon and T.H. Lambert, *Org. Lett.*, **2017**, 19, 4227-4230.

Благодарности - Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (госзадание в сфере научной деятельности, проект № 0852-2020-0031).

e-mail: mie@sfedu.ru

BI- AND TRINUCLEAR RU(II) AND Pd(II) COMPLEXES WITH A CHIRAL P,N-BIDENATE DIAMIDOPHOSPHITE AS BRIDGING LIGAND

I. Mikhel^a, K. Birin^a, I. Chuchelkin^b, V. Chernyshev^{a,c}, K. Gavrilov^b

^aA.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

^bS.A. Esenin Ryazan State University, Ryazan, Russia

^cM.V. Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia

A study of the coordination properties involving the chiral diamidophosphite **L** [1] in d⁶ and d⁸ metal complexes is reported. The binuclear Ru(II) complex **1** was prepared *in situ* from [Ru(*p*-cymene)Cl₂]₂ and the P,N-bidentate ligand **L**. The complex *cis*-[PdCl₂L₂] (**2**) with free nitrogen donor centers was synthesized and its structure was determined by X-ray analysis (Figure 1). Treatment of **2** with [Ru(*p*-cymene)Cl₂]₂ gave the trinuclear heterobimetallic complex **3**, which was fully characterized. The structure of obtained compounds is discussed based on ¹H, ¹³C, ¹³C DEPT, ³¹P, ¹H-¹³C HSQC, ¹H-¹³C HMBC, ¹H-¹H COSY, ¹H-¹H ROESY, DOSY NMR spectroscopy, as well as X-ray powder diffraction and DFT calculations.

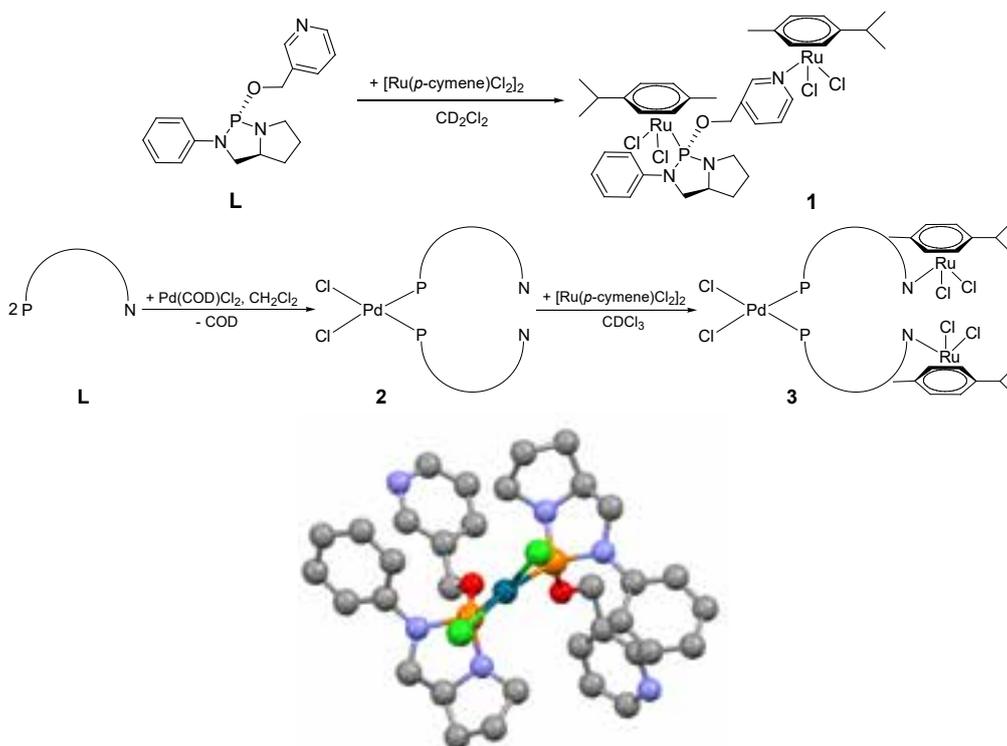


Figure 1. The crystal structure of complex **2**.

[1] K.N. Gavrilov, S.V. Zheglov, I.M. Novikov, V.K. Gavrilov, I.A. Zamilatskov, I.S. Mikhel, *Russ. Chem. Bull.*, **2016**, 65, 2278-2285.

Acknowledgements. We acknowledge the financial support from the Russian Science Foundation (Grant No. 14-13-01383).

e-mail: i_mikhel@rambler.ru

ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ ЛЮМИНОФОРОВ НА ОСНОВЕ ДИПИРРОМЕТАТОВ БОРА АРОМАТИЧЕСКИМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ ДЛЯ ПОТЕНЦИАЛЬНОГО ПРИМЕНЕНИЯ В БИОСЕНСОРИКЕ

Е. Молчанов, Д. Сбытов, С. Усольцев, Ю. Марфин

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, РФ

Борфторидные комплексы дипирролилметена (BODIPY) представляют значительный интерес в областях биосенсорики, биомедицины и фотолольгайки, поскольку обладают высоким сродством с органическими мишенями, хемо устойчивостью, а также интенсивной флуоресценцией по сравнению с другими органическими люминофорами. Важным свойством BODIPY является возможность модификации структуры для решения конкретных практических задач. В рамках данного исследования нашей научной группой было получено 10 BODIPY, функционализованных ароматическими заместителями (Рис.1). Данные модификации приводят к различным фотофизическим эффектам, среди которых можно выделить изменение вида, положения и/или интенсивности спектральных полос в зависимости от структуры полученных соединений, концентрации или природы растворителя, а также других параметров молекулярного окружения.

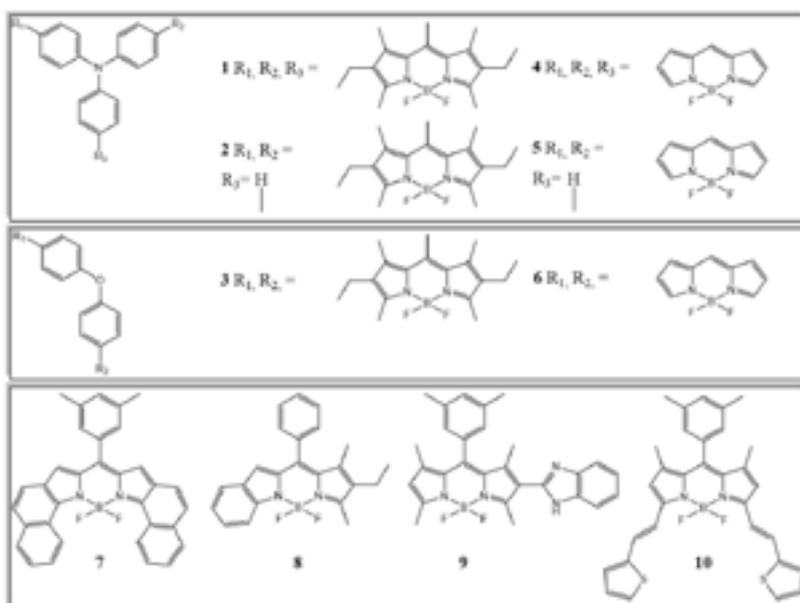


Рис.1. Структурные формулы полученных соединений.

Полученные BODIPY выделены, очищены методом колоночной хроматографии, идентифицированы методами ЯМР-, UV-Vis-спектроскопии, MALDITOF-спектрометрии.

Благодарности - Авторы благодарят РФФИ за финансовую поддержку исследований (проекты № 19-33-90232, 18-43-370035). Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ФГБОУ ВО «ИГХТУ».

e-mail: a.evgenmolch@mail.ru

ОЦЕНКА АНТИ-/ПРООКСИДАНТНОГО ДЕЙСТВИЯ ПРОИЗВОДНЫХ 2Н-ХРОМЕН-2-ОНА БЕЗ И В ПРИСУТСТВИИ БИС-*n*-ТОЛИЛ РТУТИ

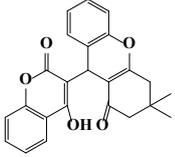
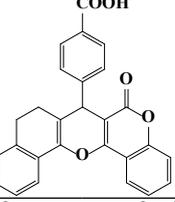
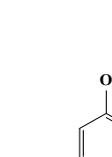
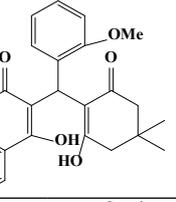
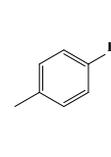
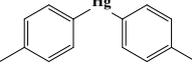
В.П. Осипова^а, М.А. Половинкина^а, А.Д. Осипова^б, О.В. Федотова^с, Н.Т. Берберова^б

^аФедеральный исследовательский центр ЮНЦ РАН, Ростов-на-Дону, РФ

^бАстраханский государственный технический университет, Астрахань, РФ

^сСаратовский национальный исследовательский государственный университет
им. Н. Г. Чернышевского, Саратов, РФ

Загрязнение водных источников тяжелыми металлами является особо актуальной проблемой, так как известно, что они усиливают производство активных форм кислорода, способствуя развитию окислительного стресса. Ранее *in silico* была предсказана возможность новых производных 2Н-хромен-2-она выступать в качестве антиоксидантов и антидотов, в том числе тяжёлых металлов, поэтому было изучено влияние соединений **1-3** на процесс пероксидного окисления липидов (ПОЛ) гомогената печени русского осетра без добавки и в присутствии промотирующего агента бис-*n*-толил ртути. Активность соединений **1-4** оценивали по уровню накопления вторичных карбонильных продуктов, дающих окрашенные комплексы с тиобарбитуровой кислотой (ТВАРС). Относительно контрольного варианта была рассчитана эффективность антиоксидантного действия (ЭАД, %).

							
	1	1+4	2	2+4	3	3+4	4
ЭАД, %	29.4 ± 0.02	5.7 ± 0.07	15.5 ± 0.02	21.9 ± 0.03	31 ± 0.04	-6.9 ± 0.02	-0.9 ± 0.01

Через 1 час инкубирования наибольшее ингибирование процесса ПОЛ наблюдалось в присутствии соединений **1** и **3**, ЭАД которых составила 29 и 31%, соответственно. При совместном добавлении соединения **4** и производного 2Н-хромен-2-она **1** отмечалось резкое снижение ЭАД до 5.7%. Инкубирование соединения **3** с соединением ртути приводило к инверсии антиоксидантных свойств производного 2Н-хромен-2-она, повышая уровень ПОЛ на 6.9%. Наименьшую антиоксидантную активность в сравнении с **1** и **3** проявляло производное **2**, но при добавлении бис-*n*-толил ртути его эффективность повышалась с 15 до 22%. Таким образом, на модельной системе длительно протекающего процесса ПОЛ печени русского осетра была выявлена антиоксидантная активность производных 2Н-хромен-2-она. Добавление бис-*n*-толил ртути оказывало различное действие на проявление анти-/прооксидантной активности новых производных 2Н-хромен-2-она, что свидетельствует о необходимости проведения дополнительных исследований по изучению ингибирующей активности данных соединений в условиях автоокисления и при промотировании процесса.

Благодарности - Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 20-03-00446.

e-mail: osipova_vp@mail.ru

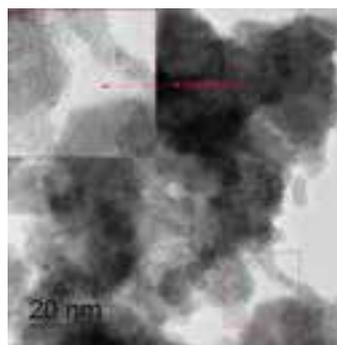
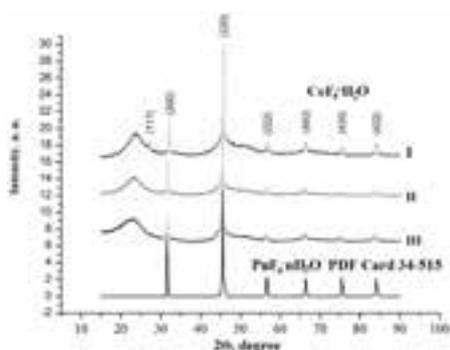
СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НОВОГО ГИДРАТА ФТОРИДА ЦЕРИЯ $CeF_4 \cdot nH_2O$

А. Паршаков, Е. Ильин, Л. Гоева, Н. Симоненко, В. Привалов

*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
119991, Москва, Ленинский проспект, 31
e-mail: tant_nb@list.ru*

Имеющиеся в литературе данные о кристаллогидратах фторида церия(IV) противоречивы. Описан моногидрат $CeF_4 \cdot nH_2O$ [1], $CeF_4 \cdot 0.6H_2O$ [2], $CeF_4 \cdot 0.7H_2O$ [3]. В работе [4] при реакции CeO_2 с водным HF в зависимости от условий осаждения и сушки получены кристаллогидраты $CeF_4 \cdot nH_2O$ ($0.79 \leq n \leq 1.08$). Что касается строения гидратов церия(IV), то в [4] приведена штрих - рентгенограмма, но не расшифрована.

Впервые синтезирован и исследован гидрат фторида церия (IV) состава, близкого к $CeF_4 \cdot 0,95H_2O$ – новый представитель семейства кубических нестехиометрических гидратов тугоплавких тетрафторидов со структурой $PuF_4 \cdot nH_2O$ и $UF_4 \cdot nH_2O$, сохраняющих тип ячейки при частичном удалении воды. Гидрат по данным сканирующей (СЭМ) и просвечивающей (ПЭМ) электронной микроскопии - нанопорошок, содержащий кристаллическую и аморфную фазы. По данным рентгенофазового анализа (РФА) кристаллическая фаза имеет кубическую ячейку, аналогичную $PuF_4 \cdot 1.6H_2O$. Гидрат охарактеризован методами ИК-, 1H и $^{19}F\{^1H\}$ ЯМР – спектроскопии. Проведены квантово-химические расчеты ИК-спектров трех моделей взаимодействия молекул H_2O с ионом фтора и сделано заключение о его механизме. Изучено температурное поведение порошка $CeF_4 \cdot 0,95H_2O$ термогравиметрически до $200^\circ C$ и методом РФА до $300^\circ C$.



А. Дифрактограммы $CeF_4 \cdot nH_2O$ и $PuF_4 \cdot nH_2O$

Б. Микрофотография (ПЭМ) $CeF_4 \cdot nH_2O$ с аморфной фазой

[1] K. Rakhmatullaev, S.T. Talipov, R. Yusupova, Doklady AN UzbekSSR, ser. khim., 4(1962) 46-48. Chem. Abstr. Citation.

[2] A.A. Opalovsky, Izvestiya Sibirskogo otdeleniya AN USSR, ser. khim. 67 (1964) 46-49. Chem. Abstr. Citation.

[3] Y.M. Kiselev, L.I. Martynenko, V.I. Spitsyn, Composition and Processes of Thermal-decomposition of Hydrated Preparations of Cerium Tetrafluoride, Zhurnal Neorganicheskoi Khimii, 20 (1975) 576-581. WOS:A1975V921400002. Chem. Abstr. Citation.

[4] W. Asker, R. Wylie, Cerium Tetrafluoride. I. Preparation and reactions, J. Austr. Chem. Soc. 18 (1965) 959-968. DOI: <https://doi.org/10.1071/CH9650959>.

ЗАКОМПЛЕКСОВЫВАНИЕ АКТИВНОГО ПРОТИВОИОНА КАК ФАКТОР ЭЛЕКТРОЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ САМОРЕГУЛИРУЕМЫХ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ

Н. Петров^{a,b}, Д. Грицун^b, Т. Кукора^b

^aООО «Интеллектуальные композиционные решения», Краснодар, РФ
^bФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет», Краснодар, РФ

Ионогенные полимеры – перспективный класс материалов с большим количеством практически значимых способов применения. Проводимые исследования, например, [1, 2], свидетельствуют о высокой перспективности направления ионно-гибридных органо-неорганических иономерных систем, в частности, и, при получении функциональных защитных материалов. В работе [3] описан новый класс функциональных структур (пленок) с варьируемым удельным сопротивлением, величина которого зависит от состояния их поверхности, по сути, саморегулирующихся систем, при этом их особенностью является их активируемая при гидратации ионная проводимость.

На величину перколяционного скачка электропроводности системы влияют сорт противоиона активного наполнителя (ионита), содержание наполнителя, размер вводимых частиц. Влагочувствительная твердофазная система, содержащая сульфокатионит КУ 2-8 с подвижным ионом никеля, представляет здесь особый интерес, в связи с практически значимым комплексом функциональных сенсорных и защитных характеристик.

Как показывает экспериментальное изучение, закомплексывание подвижного никеля, обеспечивающего перенос заряда при гидратации системы, влияет на параметры электроперколяционной кривой (рис.1).

Интересными здесь, на наш взгляд, являются результаты, полученные для аминных комплексообразователей – использовали аммиак и этилендиамин. Закомплексывание никеля этилендиамином приводит к затормаживанию активации ионной проводимости системы относительно системы с Ni^{2+} , тогда как система с гексаамином никеля прототируется с ростом чувствительности, что связано с генерацией дополнительных носителей заряда вследствие его диссоциации.

Результаты работы могут быть использованы при получении поверхностных датчиков влажности или электронных систем безопасности, обеспечивающих целостность при гражданском строительстве.

[1] Н.Н. Петров и др. Патент РФ №2541085, Дата публикация 10.02.2015

[2] Nikolay N. Petrov and ets., Solid State Phenomena Vol. 227 (2015), pp 123-126

[3] Н. Н. Петров и др., Физикохимия поверхности и защита материалов, 2017, том 53, № 1, с. 96–102

e-mail: nikperov@intelcor.ru

ПРИМЕНЕНИЕ ФОТОХИМИИ ГИДРОКСО И ОКСАЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЖЕЛЕЗА К ИЗУЧЕНИЮ ЭФФЕКТИВНОСТИ ФОТОДЕГРАДАЦИИ УСТОЙЧИВЫХ ПРИРОДНЫХ ЗАГРЯЗНИТЕЛЕЙ

И. Поздняков^{a,b}, Ю. Тютерева^{a,b}, О. Снытникова^c, В. Плюснин^{a,b}

^aИнститут химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН, Новосибирск, РФ

^bНовосибирский государственный университет, Новосибирск, РФ

^cМеждународный томографический центр СО РАН, Новосибирск, РФ

Карбоксилатные комплексы Fe(III) широко применяются в качестве природных фотоактивных частиц в работах, посвященных химии окружающей среды, и считаются одними из перспективных систем для деградации загрязняющих веществ в так называемых процессах глубокого окисления (advanced oxidation processes, AOPs) [1]. Они демонстрируют высокие квантовые выходы фотолиза и эффективную генерацию $\bullet\text{OH}$ радикалов под действием УФ излучения [2]. Однако информации об квантовых выходах $\bullet\text{OH}$ радикалов (ϕ_{OH}) при возбуждении таких систем крайне мало. В тоже время, величины ϕ_{OH} и реакционная способность $\bullet\text{OH}$ по отношению к целевым соединениям являются важнейшими параметрами для применения любой фотосистемы в AOPs. В данной работе представлены подходы к определению значений ϕ_{OH} при УФ фотолизе природных карбоксилатных комплексов Fe(III) и определению констант скоростей их реакций (k_{OH}) с приоритетными загрязнителями окружающей среды.

Первый подход основан на применении гидроксокомплекса FeOH^{2+} в качестве системы сравнения с хорошо известным значением ϕ_{OH} и бензола в качестве селективной ловушки $\bullet\text{OH}$ радикалов. Впервые были определены ϕ_{OH} для наиболее популярной Fe(III)-оксалатной фотосистемы в широком диапазоне исходных параметров (pH, концентрация оксалата и ионов Fe(III)). Также окислительный потенциал оксалатной фотосистемы был протестирован на наборе устойчивых органических гербицидов, и квантовые выходы фотодеградации данных гербицидов сопоставлены с величиной ϕ_{OH} .

Второй подход основан на применении метода лазерного импульсного фотолиза с использованием комплекса FeOH^{2+} в качестве стандартного источника гидроксильных радикалов при pH 3, а в качестве селективного зонда для $\bullet\text{OH}$ радикала - дикатиона метилвиологена (MV^{2+}). Применение MV^{2+} позволяет определять значения k_{OH} даже для тех соединений, которые сами не образуют оптически детектируемые аддукты в реакции с гидроксильными радикалами. Применимость данного подхода была проверена на широком спектре устойчивых органических гербицидов, и обсуждаются его основные преимущества и недостатки по сравнению с существующими стационарными методами и методами с временным разрешением.

[1] S.C. Ameta, Chapter 1 - Introduction, Editor(s): S.C. Ameta, R. Ameta, *Advanced Oxidation Processes for Waste Water Treatment*, Academic Press, 2018, 1-12.

[2] F. Wu, N. Deng, *Chemosphere*, 2000, 41, 1137-1147.

Благодарности – Работа поддержана Российским Научным Фондом (№ проекта 21-43-00004)

e-mail: ipozdnyak@kinetics.nsc.ru

СИНТЕЗ НОВЫХ ФОТО- И ИОНОХРОМНЫХ СПИРОБИПИРАНОВ

**Е. Соловьева^a, А. Чернышев^a, Н. Волошин^a, И. Ростовцева^a, И. Тупаева^a,
К. Шепеленко^b, О. Демидов^c, М. Галкина^a, А. Метелица^a**

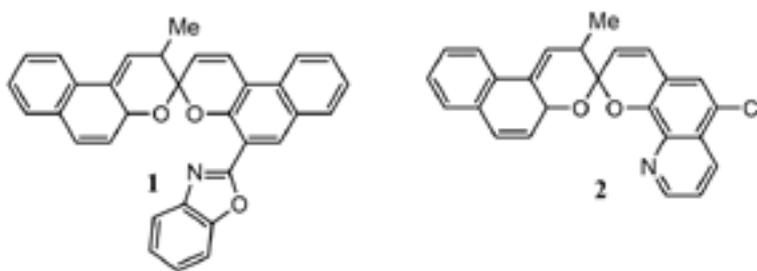
^aНИИ физической и органической химии Южного
федерального университета, Ростов-на-Дону, РФ

^bНИИ нанотехнологии и новых материалов Южно-РГПУ(НПИ)
имени М.И. Платова, Новочеркасск, РФ

^cСеверо-кавказский федеральный университет, Ставрополь, РФ

В последнее время повышенный интерес исследователей вызывает создание координационно-активных спиропиранов с функционализацией ионофорным фрагментом, которые могут использоваться для конструирования нового поколения хемосенсоров для мониторинга и визуализации ионов металлов в природных и биологических объектах [1,2].

В продолжение работ по синтезу новых спиропиранов для фотоуправляемых хромогенных молекулярных систем с ионофорными фрагментами для фотодинамических хемосенсоров на катионы металлов, получены спиробипираны **1**, **2** на основе 3-бензоксазолилзамещенного-2-гидрокси-1-нафталдегида и 5-хлорзамещенного формилхинолинола. Строение полученных соединений **1**, **2** установлено методами одномерной, двумерной гетероядерной ЯМР спектроскопии, масс-спектрометрии и подтверждено данными рентгеноструктурного анализа.



По данным ЯМР ¹H и электронной спектроскопии поглощения спиробипираны **1**, **2** существуют в растворе в спироциклической форме. Спиробипиран **1** проявляют фотохромные свойства только при T < 250 К. Соединение **2** обладает фотохромными свойствами при комнатной температуре. В присутствии катионов Cd²⁺, Zn²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺ новые спиробипираны демонстрируют ионохромный эффект за счет образования комплексных соединений с мероцианиновой формой. Максимумы полос поглощения комплексов лежат в области 656-700 нм. Устойчивость комплексов спиробипирана **1** варьируется в широком диапазоне в зависимости от природы иона металла, тогда как для спиробипирана **2** селективность комплексообразования значительно ниже.

[1] S.V. Paramonov, V. Lokshin, O.A. Fedorova, J. Photochem. Photobiol., C, 2011, 12, 209-236.

[2] J.-F. Zhu, H. Yuan, W.-H. Chan, A.W.M. Lee, Tetrahedron Lett., 2012, 53, 2001-2004.

Благодарности – Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-70082.

e-mail: evsoloveva@sfedu.ru

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОКСАЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЖЕЛЕЗА И ПЕРСУЛЬФАТА КАЛИЯ ДЛЯ ФОТОДЕГРАДАЦИИ ПАРА-АРСАНИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

**Ю. Тютерева^{a,b}, П. Шерин^{b,c}, В. Плюснин^{a,b}, И. Поздняков^{a,b}, Е. Полякова^{b,d},
В. Гривин^{a,b}, О. Шуваева^d**

^aИнститут химической кинетики и горения им. В. В. Воеводского СО РАН, Новосибирск, Россия

^bНовосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

^cМеждународный томографический центр, Новосибирск, Россия

^dИнститут неорганической химии, Новосибирск, Россия

Оксалатные комплексы железа и персульфат калия часто применяются для повышения результативности фотодегradации органических загрязнителей, так как они демонстрируют хорошее поглощение солнечного УФ-излучения и эффективную генерацию активных окислительных гидроксильных и сульфатных радикалов, которые быстро и неселективно взаимодействуют с целевыми соединениями, приводя к их эффективной деградации и минерализации. В данной работе эти фотоактивные добавки были использованы для фотодегradации пара-арсаниловой кислоты (p-ASA).

p-ASA является представителем мышьяксодержащих органических соединений, применяемых в качестве кормовых добавок. Данное соединение широко используется в сельском хозяйстве для борьбы с кишечными паразитами [1]. Хотя сами кормовые добавки обладают низкой токсичностью, продукты их биологического и (фото)химического разложения – неорганические соединения мышьяка и органические побочные продукты – проявляют значительную токсичность для живых организмов [2]. В связи с этим наблюдается интерес к разработке методов, в том числе и фотохимических, для удаления p-ASA и ее аналогов из водных растворов.

Эксперименты проводились методами стационарного (эксимерная лампа XeCl, 308 нм) и лазерного импульсного фотолитолиза (Nd:YAG лазера, 266 и 355 нм), в сочетании с масс-спектрометрией с индуктивно-связанной плазмой и капиллярным электрофорезом.

В ходе работы были получены данные о квантовых выходах активных радикалов, константах скоростей их реакций с целевым соединением и оптических свойствах образовавшихся вторичных органических радикалов. Определены условия, позволяющие добиться полной деградации не только p-ASA, но и ее основных ароматических фотопродуктов. Показано, что в этих условиях образуется преимущественно неорганический мышьяк As(V), который далее можно удалить известными сорбционными методами. Полученные данные важны для понимания эффективности фотодегradации p-ASA под действием УФ облучения в процессах водочистки с применением вышеуказанных добавок.

[1] Jones F.T., Poult. Sci., 86 (2007) 2-14.

[2] Cortinas I. et al., Environ. Sci. Technol., 40 (2006) 2951–2957.

Благодарности - Работа поддержана Российским Научным Фондом (№ проекта 21-43-00004)

e-mail: i.tiutereva@g.nsu.ru

ОГРАНИЧЕНИЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ФОСФОМОЛИБДАТНОГО МЕТОДА ОПРЕДЕЛЕНИЯ АНТИОКСИДАНТНОЙ АКТИВНОСТИ ЭКСТРАКТОВ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ГЛУБОКИХ ЭВТЕКТИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

Н. Цветов

*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья
им. И.В. Тананаева Кольского научного центра РАН, г. Апатиты, РФ*

Глубокие эвтектические растворители (deep eutectic solvents, DES) представляют собой смесь двух, реже трех веществ, температура плавления которой значительно ниже, чем для индивидуальных компонентов. Такие свойства проявляются за счет образования прочных водородных связей между компонентами. Так один из компонентов выступает в роли донора водородных связей, а другой – акцептора. В качестве компонентов DES могут выступать четвертичные аммониевые основания, многоосновные органические кислоты, спирты, а также сахара [1]. DES могут успешно применяться для экстракции биологически активных соединений из растительного материала [2]. Важной характеристикой растительных экстрактов является антиоксидантная активность, которая определяется, например, с помощью фосфомолибдатного метода [3], основанного на образовании сложного по своей структуре комплекса фосфат-ионов и MoO_4^{2-} .

Целью настоящего исследования было выявление ограничений указанного метода в случае применения DES различного состава.

В ходе работы протестировано 12 различных DES на наличие реакции самих компонентов DES с реакционным раствором. Для этого 5 мкл DES приливали к 2 мл раствора 4 мМ молибдата аммония, 28 мМ дигидрофосфата калия в 0.6 М серной кислоте и выдерживали в течение 90 минут при 95°C. Затем измеряли экстинкции растворов на фотометре КФК 3-01 (ЗОМЗ) при длине волны 805 нм в кювете 5.140 мм. В результате было установлено, что DES, содержащие в своем составе фруктозу и сахарозу дают окрашивание с достаточно большой экстинцией (более 1200). Это делает невозможным применение указанного метода в присутствии фруктозы или сахарозы.

Полученные результаты будут полезны при выборе аналитических методов определения антиоксидантной активности экстрактов на основе DES.

[1] Tang B and Row K H Recent developments in deep eutectic solvents in chemical sciences *Monatshefte für Chemie - Chem. Mon.* **2013** 144 1427–54

[2] Cunha S C and Fernandes J O Extraction techniques with deep eutectic solvents *TrAC Trends Anal. Chem.* **2018** 105 225–39

[3] Prieto P, Pineda M and Aguilar M Spectrophotometric Quantitation of Antioxidant Capacity through the Formation of a Phosphomolybdenum Complex: Specific Application to the Determination of Vitamin E *Anal. Biochem.* **1999** 269 337–41

Благодарности - Работа выполнена в рамках темы НИР №0186-2021-0019 при частичной финансовой поддержке гранта Президента РФ МК-566.2020.11

e-mail: tvet.nik@mail.ru

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ Eu(III) С КОМЕНОВОЙ КИСЛОТОЙ

М.Х. Шамсутдинова, Л.Х. Джабраилова

Чеченский Государственный университет, Грозный, РФ

Координационные соединения лантаноидов (Ln^{3+}) представляет собой альтернативу органическим люминесцентным меткам в биологии, биотехнологии и медицине. Свойства комплексных соединений Ln^{3+} позволяют спектральными и кинетическими методами различать узкие характерные полосы излучения, соответствующие переходам во внутренней оболочке $4f-4f$, охватывающие как видимый (Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , Tm^{3+}), так и ближний инфракрасный диапазон (Nd^{3+} , Er^{3+} , Yb^{3+}). Для подавляющего большинства биологических исследований требуется специфическое средство анализируемого вещества, и поэтому люминесцентные зонды на основе лантаноидов должны быть оснащены соответствующими функциональными возможностями, позволяющими соединяться с биологическим материалом как *in vitro*, так и *in vivo*.

Образование устойчивых комплексов с ионами лантаноидов, обладающими слабой комплексообразующей способностью, возможно для полидентатного хелатообразующего соединения коеновой кислоты благодаря выигрышу в энтропии при дегидратации $\text{Ln}^{3+}(\text{aq})$ и хелатному эффекту. Комплексообразование протекает с вытеснением протонов карбоксильных групп из молекулы кислоты ионами Ln^{3+} , и синтез в водной среде не требует смещения pH раствора в щелочную при добавлении посторонних компонентов. Согласно распределению резонансных уровней ионов лантаноидов, возможен процесс интеркомбинационной конверсии с переносом энергии с триплетного уровня на самый низкоэнергетический излучающий уровень иона Eu^{3+} . Для комплексного соединения $\text{Eu}(\text{III})$ вычислен относительный квантовый выход (стандартный образец сравнения - $\text{Cs}[\text{Eu}(\text{dpa})_3]$). $7,5 \cdot 10^{-5}$ М. раствор коената Eu^{3+} готовили из расчета 50 нл ДМСО на 25 мл ($V_{\text{общ}}$) 0.1 М. буферного раствора TRIS-HCl (pH = 7,45). В соответствии с вычисленным значением $Q_{\text{Eu,L}}$ и сравнительно низкой интегральной интенсивностью излучения люминесценции, коенат европия (III) не имеет перспективы для использования в качестве материала при изготовлении органических светоизлучающих диодов (OLED'S), однако может использоваться как люминесцентный маркер.

e-mail: medina_humaidovna@mail.ru

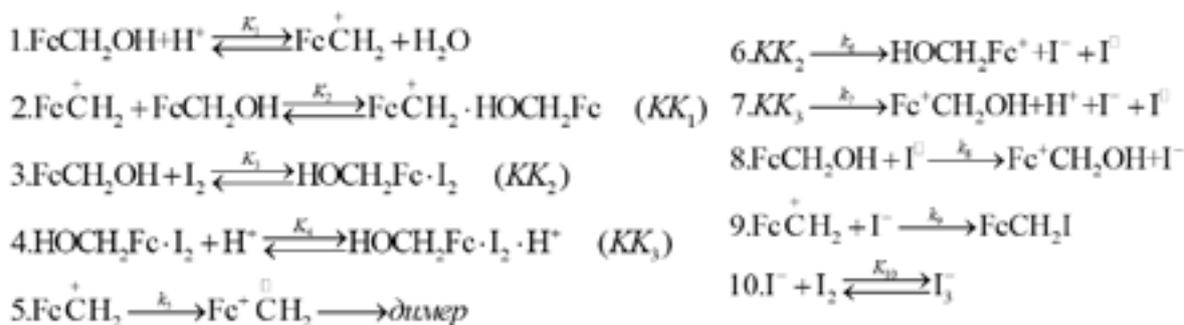
КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ОКИСЛЕНИЯ ФЕРРОЦЕНА И ФЕРРОЦЕНИЛМЕТАНОЛА ЙОДОМ В ПРИСУТСТВИИ И ОТСУТСТВИИ КИСЛОТЫ

Н. Шуклина, В. Фомин

*Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет
им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, РФ*

Известно значительное число работ, в которых рассматриваются окисление ферроцена и его производных галогенам, однако практически все они посвящены установлению состава продуктов реакции.

В настоящем сообщении излагаются результаты изучения кинетики и механизма окисления ферроцена (Fc) и ферроценилметанола FcCH₂OH йодом, который единственный из всех галогенов не разрушает ферроценовую структуру комплексов. Установлено, что в отсутствие кислоты кинетические закономерности окисления Fc и FcCH₂OH и влияние природы растворителя на скорость окисления (Diox<EtOH<MeCN) мало чем отличаются друг от друга. В присутствии хлорной кислоты (HX) процесс окисления FcCH₂OH йодом осложняется протонированием металлокомплекса, что проявляется уже в изменении порядка влияния растворителя на скорость процесса: Diox>EtOH>MeCN. Кинетический анализ обобщенной схемы процесса, приведенный ниже, свидетельствует о влиянии каждой из реакций окисления FcCH₂OH йодом и его протонирования на скорость протекания другой, что обусловлено участием кислоты в обоих процессах.



В соответствии со схемой выражения для скорости накопления катиона ферроцена при протонировании FcCH₂OH W_{Fc⁺} и его окисления йодом W_{Fc⁺} имеют вид:

$$W_{\text{Fc}^+1} = \frac{k_5 k_1 [\text{FcCH}_2\text{OH}]_0 [\text{H}^+]}{k_1 [\text{H}^+] + (k_{-1} [\text{H}_2\text{O}] + k_3 + k_9 [\text{I}^-]) (1 + K_3 [\text{I}_2] + K_3 K_4 [\text{I}_2] [\text{H}^+])} \quad (1)$$

$$W_{\text{Fc}^+2} = \frac{2(k_6 K_3 + k_7 K_3 K_4 [\text{H}^+]) [\text{FcCH}_2\text{OH}]_0 [\text{I}_2]_0}{1 + \frac{K_1 [\text{H}^+]}{k_{-1} [\text{H}_2\text{O}] + k_3 + k_9 [\text{I}^-]} + K_3 [\text{I}_2] + K_3 K_4 [\text{I}_2] [\text{H}^+]} \quad (2)$$

При [HX]₀, [I]₀ → 0 и [HX]₀, [I]₀ → ∞ уравнения (1) и (2) трансформируются в уравнения, которые подтверждают полученные зависимости скорости реакции от концентрации реагентов. Обсуждаются детали механизма.

e-mail: natashashyklina97@gmail.com, niih325@bk.ru



**ФОТОХИМИЯ И ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ
КООРДИНАЦИОННЫХ
СОЕДИНЕНИЙ**

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ N-[2-(5,6-ДИГИДРОБЕНЗИМИДАЗО[1,2-С]ХИНАЗОЛИН-6-ИЛ)ФЕНИЛ]-4-МЕТИЛБЕНЗОЛСУЛЬФАМИДА И ЕГО ЦИНКОВОГО КОМПЛЕКСА В ТВЕРДОМ СОСТОЯНИИ И В РАСТВОРЕ

Я. Альбрехт^а, В. Плюсин^б, М. Милутка^с, Л. Попов^с, А. Бурлов^с

^аНовосибирский государственный университет, Новосибирск, РФ

^бИнститут химической кинетики и горения СО РАН, Новосибирск, РФ

^сЮжный федеральный университет, Ростов-на-Дону, РФ

Среди бензимидазолсодержащих координационных соединений уделяется особое внимание цинковым комплексам [1] ввиду их фото- и электролюминесцентных свойств, а также возможности их использования в качестве OLED-материалов. Кроме того, комплексы металлов с основаниями Шиффа также широко исследуются благодаря выдающимся люминесцентным свойствам, которые обуславливают их применение в лазерах, транзисторах и флуоресцентных датчиках для высокоспецифичных зондов.

Представленные ниже соединения: N-[2-(5,6-дигидробензимидазо[1,2-с]хиназолин-6-ил)фенил]-4-метилбензолсульфамид (L) и его цинковый комплекс (ZnLCl₂) (Рис. 1) являются как производными бензимидазола, так и основаниями Шиффа, что позволяет ожидать от них интересных оптических свойств, а также наличия яркой люминесценции.

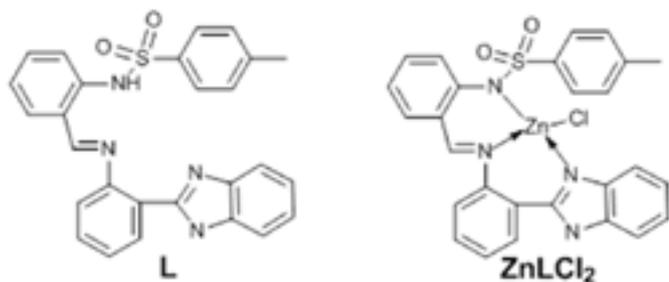


Рис. 1. Структура лиганда L (1) и комплекса ZnLCl₂.

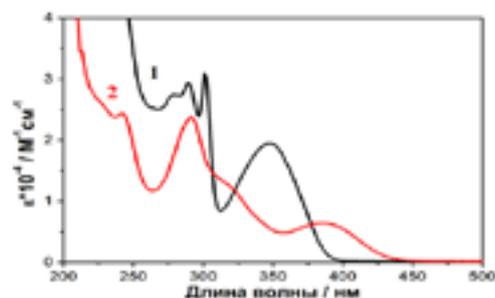


Рис. 2. Спектры поглощения лиганда L (1) и комплекса ZnLCl₂ (2) в CH₃CN.

Целью данной работы является исследование фотохимических и фотофизических свойств лиганда L и комплекса ZnLCl₂ методом оптической спектроскопии, а также с помощью время-разрешенной люминесценции. Спектры поглощения лиганда и комплекса отличаются (Рис. 2), однако спектры возбуждения и испускания люминесценции совпадают, что может быть связано со слабой диссоциацией комплекса и отсутствием его собственной люминесценции. При этом квантовый выход люминесценции свободного лиганда в растворах в несколько раз больше, чем у комплекса. Также были определены квантовые выходы фотохимической деградации данных соединений. Дальнейшее изучение лиганда и комплекса предполагает установление интермедиатов, а также предложение механизма фотохимических реакций.

[1] A.S. Burlov, V.G. Vlasenko, Y.V.Koshchienko, M.S. Milutka, E.I. Mal'tsev, A.V. Dmitriev, D.A. Lypenko, N.V. Nekrasova, A.A. Kolodina, N.I. Makarova, *Appl. Organomet. Chem.*, **2021**, 35, e6107.

Благодарности - Работа была поддержана Российским Фондом Фундаментальных Исследований (гранты №20-03-00708, 20-33-90193 и 20-33-90044)

e-mail: yana.albrekht@gmail.com

ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ОКСИЭТИЛИДЕНДИФОСФОНОВОЙ КИСЛОТЫ С ИОНАМИ Tb³⁺ И Eu³⁺

Н. Буков, В. Воронкова

Кубанский государственный университет, Краснодар, РФ

Оксиэтилидендифосфоновая кислота (ОЭДФ) и её комплексные соединения (КС) вызывают особый интерес в качестве функциональных материалов из-за получаемого структурного разнообразия и многообещающих свойств. Области применения данных соединений очень широки, и охватывают в том числе применение в качестве контрастных веществ в люминесцентных методах анализа.

Нами были синтезированы и исследованы рядом физико-химических методов комплексные соединения ОЭДФ с ионами Tb³⁺ и Eu³⁺, имеющие брутто-формулы [Tb(H₃EDP)(H₂O)₃] и [Eu(H₃EDP)(H₂O)₃] соответственно. Для твёрдых порошков КС с ионами Tb³⁺ и Eu³⁺ были записаны спектры люминесценции при комнатной температуре (рис 1). Положение максимумов узких характеристических полос испускания соответствует справочным данным об основных реализуемых электронных переходах.

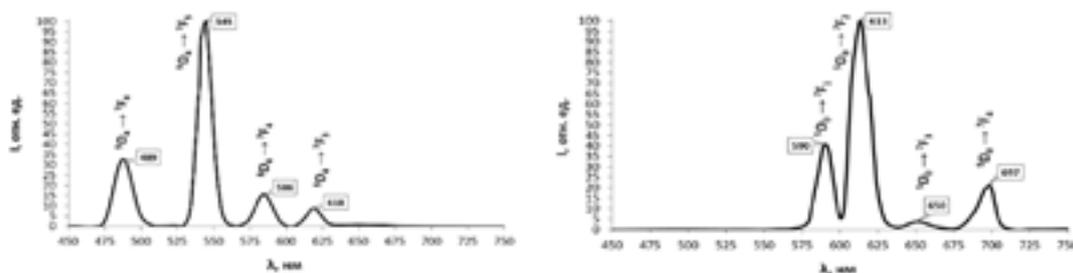


Рисунок 1 – Спектры люминесценции твёрдых КС ОЭДФ с ионами Tb³⁺ и Eu³⁺ (298 К)

Спектры возбуждения люминесценции (рис. 2) представляют собой не широкие полосы, а характеристические полосы ионов лантаноидов, что свидетельствует о нестандартном механизме люминесценции. Под стандартным подразумевается, так называемый, «эффект антенны», при котором энергия переносится на ион лантаноида через триpletное состояние лиганда. Возможна сенсбилизация люминесценции комплексного соединения через состояния с переносом заряда, механизм люминесценции уточняется.

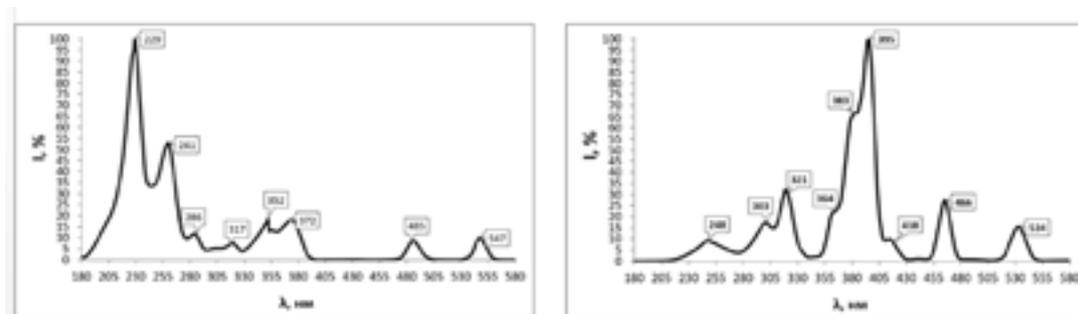


Рисунок 2 – Спектры возбуждения КС ОЭДФ с ионами Tb³⁺ и Eu³⁺

e-mail: nbukov@mail.ru, viola071998@gmail.com

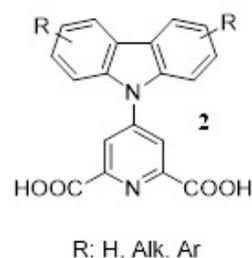
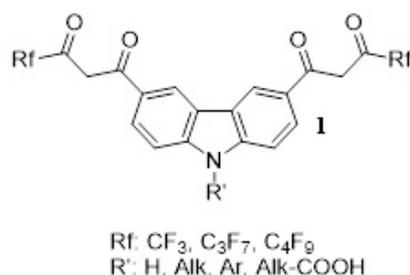
КАРБАЗОЛСОДЕРЖАЩИЕ ЛИГАНДЫ И ИХ ЛЮМИНЕСЦИРУЮЩИЕ КОМПЛЕКСЫ С ЕВРОПИЕМ И ТЕРБИЕМ

Н. Васильев^{a,b}, Д. Пугачёв^{a,b}, Д. Парамонов^{a,b}, Г. Затонский^a, А. Шубина^a

^aМосковский государственный областной университет, Москва, РФ

^bГосударственный научно-исследовательский институт биологического приборостроения, Москва, РФ

В рамках направления разработки лантанидных иммунофлуоресцентных медико-биологических технологий определения вирусных и бактериальных заболеваний нами были синтезированы карбазолсодержащие лиганды на основе 1,3-дикетонов **1** и пиридиндикарбоновой кислоты **2**.



Карбазол является одним из наиболее подходящих scaффолдов при конструировании лигандов для лантаноидов [1-3]. Комплексообразование **1** и **2** с Eu³⁺ и Tb³⁺ изучалось люминесцентно-спектральными методами в водных растворах в присутствии различных вспомогательных реагентов и синергиста люминесценции (для **1**) триоктилфосфиноксида (ТОФО). Характерный спектр поглощения образующихся комплексов с лантаноидами для замещенных карбазолов (**1**, **2**) находится в длинноволновой УФ области 340-390 нм, что позволяет проводить возбуждение серийно выпускаемыми светодиодными источниками. Люминесцентные сигналы (545 и 612 нм) рассматриваемых нами комплексов с Tb и Eu предоставляют возможности цифрового маркирования биоспецифических взаимодействий при разработке биочип-технологий для выявления биопатагенов.

[1] T. S.Kostruykova, N.V.Vasil'ev et al. *Russian Journal of Bioorganic Chemistry*. **2015**, 41(2), 186-191.

[2] D.E. Pugachov, T. S.Kostruykova et al. *Russian Journal of General Chemistry*, **2019**, 89(5), 965-970.

[3] D.E. Pugachov, T. S.Kostruykova et al. *Chemistry of Heterocyclic Compounds* **2018**, 54(5), 528-534.

e-mail: pugachovdmityr@gmail.com, nikolai-vasilev@mail.ru

СИНТЕЗ И ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КОМПЛЕКСОВ СЕРЕБРА(I) И ЦИНКА(II) С ПРОИЗВОДНЫМИ ПИРИМИДИНА

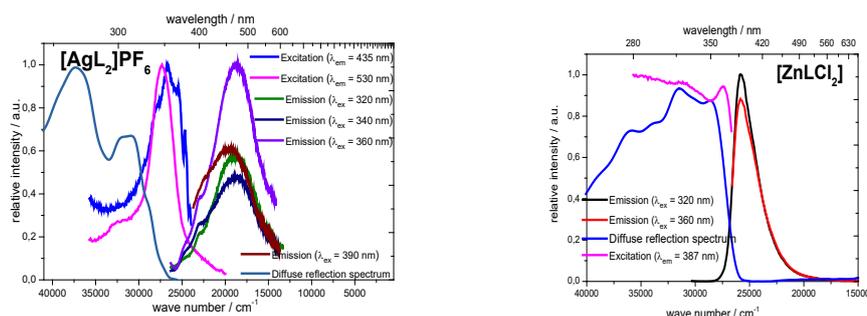
К. Виноградова^{a,b}, М. Рахманова^a, Е. Николаенкова^c, В. Кривопапов^c,
М. Бушуев^{a,b}, Н. Первухина^a, Д. Наумов^a, С. Мартынова^{a,b}

^aНовосибирский государственный университет, Новосибирск, РФ

^bНовосибирский институт неорганической химии, Новосибирск, РФ

^cНовосибирский институт органической химии, Новосибирск, РФ

За последнее десятилетие белые светодиоды стали наиболее важным компонентом для большинства осветительных приборов. Для создания излучающего слоя в таких устройствах используются два основных подхода: а) пропорциональное и точное смешивание красного, зеленого и синего или желтого и синего источников света; б) использование одного люминофора, который излучает во всём видимом диапазоне. Традиционные методы физического смешивания основных цветов от различных люминесцентных материалов для получения белого света препятствуют их практическому применению из-за возможного разделения фаз и проблем с разной стабильностью компонентов. Однокомпонентные системы, напротив, обещают большую стабильность, лучшую воспроизводимость и отсутствие разделения фаз. Большинство однокомпонентных белых люминофоров представляют собой комплексы Ir(III) или Pt(II), очевидным недостатком которых является их высокая стоимость.



В данной работе предлагается подход для получения белых люминофоров основанный на синтезе комплексов Ag(I) с лигандами содержащими флюорофорные фрагменты. В отличие от других ионов *d*-металлов с электронной конфигурацией d^{10} , у комплексов Ag(I) может наблюдаться ряд параллельных механизмов излучательной релаксации возбуждённых состояний, что приводит к широкой полосе во всём видимом диапазоне, т.е. к белому свечению. Эта идея показана на примере комплексов Ag(I) и Zn(II) с 2-(3,5-диметил-1*H*-пиразол-1-ил)-4,6-дифенилпиридином (L). Комплексы $[AgL_2]PF_6$ и $[ZnLCl_2]$ получены по реакции соединения L с соответствующей солью в органических средах. По данным РСА молекула L проявляет одинаковый способ координации в этих соединениях. Для данных комплексов исследованы фотолюминесцентные свойства в твёрдом состоянии. Комплекс $[ZnLCl_2]$ демонстрирует характерное для комплексов цинка(II) голубое свечение ($\lambda_{em} = 387$ nm), схожее с эмиссией свободного лиганда. В сравнении с ними $[AgL_2]PF_6$ имеет в спектре эмиссии одну широкую полосу, при возбуждении 390 nm цветовые координаты CIE – (0.30, 0.37).

Благодарности - Исследование проведено при поддержке Гранта Президента Российской Федерации для молодых ученых (МК-1219.2020.3.)

e-mail: kiossar@mail.ru

СВЕРХБЫСТРЫЕ ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ И ФОТОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ДЛЯ ГАЛОГЕНИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ

Е. Глебов^a, И. Поздняков^a, А. Мельников^b

^aИнститут химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН, Новосибирск, РФ

^bИнститут спектроскопии РАН, Троицк, Москва, РФ

До 70^х годов прошлого века фотохимия простых комплексов платиновых металлов носила исключительно фундаментальный характер. Простота строения комплексов позволяла экспериментально проверять механизмы фотолиза, предложенные из общих соображений. В настоящее время фундаментальность исследований усиливается ввиду возможности исследовать процессы, протекающие непосредственно после поглощения светового кванта, и развития квантовой химии. Однако помимо очевидного фундаментального аспекта в последней четверти XX века исследуемые задачи приобрели прикладное значение. Прикладных моментов в фотохимии простых галогенидных комплексов платиновых металлов по меньшей мере три: фотокатализ, фотохимический синтез металлических наночастиц и фотохимиотерапия злокачественных опухолей. Детальное знание механизмов фотохимических процессов является необходимым условием успешности их прикладного использования.

В докладе будут представлены результаты исследования механизма фотолиза комплексов IrCl₆²⁻ [1, 2], PtBr₆²⁻ [3, 4] и PtCl₆²⁻ [5, 6] в воде и органических растворителях методами сверхбыстрой кинетической спектроскопии, сверхбыстрой люминесценции, лазерного импульсного фотолиза и стационарного фотолиза во временном диапазоне от сотен фемтосекунд до секунд. Зарегистрированы спектры промежуточного поглощения, проведена идентификация короткоживущих интермедиатов, измерены константы скорости реакций с их участием. На основе полученных результатов проверены и модифицированы имевшиеся в литературе механизмы фотолиза [7].

[1] A.V. Litke, I.P. Pozdnyakov, E.M. Glebov, V.F. Plyusnin, N.V. Tkachenko and H. Lemmetyinen, *Chem. Phys. Lett.*, **2009**, 477, 304-308.

[2] E.M. Glebov, A.V. Kolomeets, I.P. Pozdnyakov, V.F. Plyusnin, N.V. Tkachenko and H. Lemmetyinen, *Photochem. Photobiol. Sci.*, **2011**, 10, 1709-1714.

[3] I.P. Pozdnyakov, E.M. Glebov, V.F. Plyusnin, N.V. Tkachenko and H. Lemmetyinen, *Chem. Phys. Lett.*, **2007**, 442, 78-83.

[4] A.A. Melnikov, I.P. Pozdnyakov, S.V. Chekalin and E.M. Glebov, *Mendeleev Commun.*, **2020**, 30, 509-511.

[5] E.M. Glebov, A.V. Kolomeets, I.P. Pozdnyakov, V.F. Plyusnin, V.P. Grivin, N.V. Tkachenko and H. Lemmetyinen, *RSC Adv.*, **2012**, 2, 5768-5778.

[6] И.П. Поздняков, Е.М. Глебов, С.Г. Матвеева, В.Ф. Плюснин, А.А. Мельников и С.В. Чекалин, *Изв. АН, Сер. Хим.*, **2015**, № 8, 1784-1795.

[7] E.M. Glebov, I.P. Pozdnyakov, V.F. Plyusnin and I. Khmelinskii, *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.*, **2015**, 24, 1-15.

Благодарности - Работа поддержана РФФИ (грант № 20-03-00708).

e-mail: glebov@kinetics.nsc.ru

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ С ЗАДАНЫМИ МАГНИТНЫМИ СВОЙСТВАМИ НА ОСНОВЕ КРЫМСКИХ ГЛИН, МАГНЕТИТА И КОМПЛЕКСА ЕВРОПИЯ

В. Дубас, А. Гусев, И. Алексахкин

Крымский федеральный университет им. В.И. Вернадского, Симферополь, РФ

На сегодняшний день особую актуальность имеют композиционные материалы, состоящие из природной матрицы органик-неорганического типа, при этом обладающие рядом специфических свойств: магнитными, люминесцентными и др. В качестве наиболее распространенного и дешевого материала для матриц могут быть использованы глины и глинистые вещества, в частности широко распространенные в Крыму глины и суглинки полиминерального состава. С целью поиска материала наиболее подходящего для разработки композита с варьируемыми характеристиками был выбран образец глинистого материала, охарактеризованный методами элементного, фазового и термического анализа, ИК-, КР-спектроскопии. Фазовый анализ подтверждает наличие в составе природной глины минеральных образований нескольких типов: кварц, монтмориллонит, каолинит, мусковит.

При модификации образцов оказывая на них действие избытком раствора катионов железа осаждаемых аммиаком в глинистой суспензии, осаждались кристаллы черного цвета, устойчивые к свету, температурной сушке при 90-100°C. В чистом виде, методом фазового анализа, установлен магнетит кубической сингонии. Однако, стоит отметить, что рентгенофазовый анализ не позволяет достоверно оценить наличие и кристаллохимическое состояние катионов Fe^{2+} и Fe^{3+} в структуре глин. Воздействуя на вещество магнитным полем наблюдается притяжение частиц не только магнетита, но и глин, что позволяет предположить о встраивании магнетита в структуру глинистых веществ. Люминесцентные свойства глин, прошедших механоактивацию в присутствии комплекса $Eu(TTA)_2(HL)$ (где, H_2L – бис(5-пиридин-2-ил-1,2,4-триазол-3-ил)метанисследованы через спектры возбуждения и эмиссии (рис. 1). Интенсивность свечения в присутствии катионов железа претерпевает значительное снижение для комплексов европия и полное отсутствие для Mn^{+2} в мусковите.

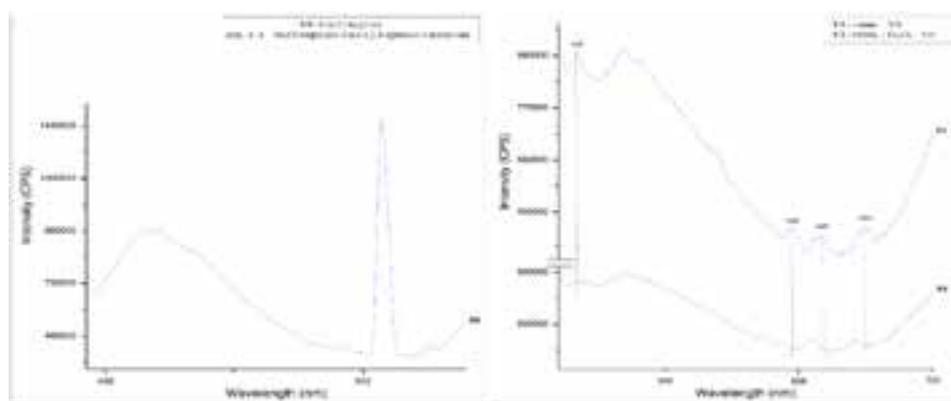


Рис. 1. Спектры люминесценции комплекса европия и модифицированной глины

Благодарности - Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 18-29-04005)

e-mail: avictoriadubas.VD@gmail.com, bgalex0330@gmail.com, caligor@rambler.ru

ОСОБЕННОСТИ ВОЗБУЖДЕНИЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ИНДОЛ-3-КАРБОКСИЛАТОВ ЕВРОПИЯ И ТЕРБИЯ

К. Журавлев, В. Царюк, В. Кудряшова

Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН, Фрязино, РФ

В процессах возбуждения и тушения люминесценции соединений легко восстанавливаемых ионов лантанидов (Eu^{3+} , Yb^{3+} , Sm^{3+} , Tm^{3+}) нередко участвуют низкоэнергетические состояния переноса заряда «лиганд-металл» (LMCT). В координационных соединениях европия электронная плотность наиболее высокой заполненной орбитали лиганда, чаще всего $2p(\text{O})$, может смещаться к частично заполненной $4f$ -оболочке иона Eu^{3+} с образованием орбиталей смешанного типа. Недавно рассмотрено участие состояния LMCT в тушении люминесценции пиррол-2-карбоксилата европия, где избыток электронной плотности ароматического секстета электронов, распределённой по пяти атомам цикла, сдвигается к иону Eu^{3+} [1].

В настоящей работе исследованы процессы возбуждения люминесценции индол-3-карбоксилатов $\text{Ln}(\text{ICA})_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$, индол-3-ацетатов $\text{Ln}(\text{IAA})_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ и индол-3-пропионатов $\text{Ln}(\text{IPA})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Tb}$). Проанализированы спектры люминесценции и возбуждения люминесценции, времена жизни состояний ${}^5\text{D}_0(\text{Eu}^{3+})$ и ${}^5\text{D}_4(\text{Tb}^{3+})$ и интенсивность люминесценции. Рассмотрены спектры фосфоресценции соединений гадолиния. Колебательные ИК спектры свидетельствуют об одинаковом строении соединений европия и тербия с каждой из трёх индол-карбоновых кислот. N-H-группа является свободной и не участвует в образовании водородных связей.

Показано, что решающая роль в передаче энергии возбуждения к иону Eu^{3+} и тушении люминесценции индол-карбоксилатов европия принадлежит низкоэнергетическому состоянию LMCT. Сопряжение параллельно ориентированных орбиталей неподелённой пары электронов атома азота и системы π -электронов ароматического фрагмента обеспечивает избыток электронной плотности в индол-карбоксилатах, который может сместиться к иону Eu^{3+} . Обсуждается влияние метиленового мостика на передачу энергии возбуждения к иону Ln^{3+} .

Проведено сравнение спектроскопических характеристик пиррол-содержащих карбоксилатов и пиридин-карбоксилатов европия. В последних нет избытка электронной плотности благодаря ортогональной ориентации орбиталей неподелённой электронной пары азота и π -системы пиридинового кольца. Состояние LMCT является высокоэнергетическим и не влияет на передачу энергии возбуждения к иону Eu^{3+} [2].

[1] K.P. Zhuravlev, Ł. Michnik, P. Gawryszewska, V.I. Tsaryuk, V.A. Kudryashova, *Inorg. Chim. Acta*, **2019**, 492, 1-7.

[2] V.F. Zolin, L.N. Puntus, V.I. Tsaryuk, V.A. Kudryashova, J. Legendziewicz, P. Gawryszewska, R. Szostak, *J. Alloys Compd.*, **2004**, 380, 279-284.

Благодарности - Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

e-mail: kpz225@mail.ru, vtsaryuk@mail.ru

ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ТОНКОПЛЁНОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ТЕРБИЯ(III) С ЗАМЕЩЕННЫМИ БЕНЗОЙНЫМИ КИСЛОТАМИ

А. Капустина^а, А. Николаев^б, М. Назаренко^б, А. Офлиди^б

^аЮжный Федеральный Университет, Ростов-на-Дону, Россия

^бКубанский Государственный Университет, Краснодар, Россия

В настоящее время актуальной стала задача поиска новых, менее энергоёмких источников освещения и средств отображения информации. Примером таких устройств могут служить OLED. В качестве тонкоплёночного материала для OLED часто используют различные комплексы РЗЭ. Наименее изученными классами соединений для активного слоя являются карбоксилаты РЗЭ(III), которые могут быть использованы как эффективные люминофоры. Такие комплексные соединения должны обладать эффективной люминесценцией и способностью образовывать тонкоплёночные покрытия. Отдельно рассматривается термостабильность и растворимость комплексного соединения, так как это обуславливает выбор методики получения покрытия [1].

Раствор PVK готовили постепенным прибавлением растворителя к навеске полимера по следующей методике: вначале к 50 мг полимера приливали 2 мл хлороформа и оставляли набухать в течение 2-3 часов, контролируя уровень растворителя по предварительно сделанной отметке. Затем приливали еще 2 мл хлороформа для окончательного растворения набухшего полимера, а еще через час – доливали остаток растворителя для доведения концентрации до необходимой. Смешанный раствор PVK:КС получали прямым смешением растворов двух веществ в необходимом соотношении. После этого раствор выдерживали в течение 1,5 часов, периодически встряхивая, для равномерного распределения допированного комплекса в матрице полимера.

Тонкие плёнки получали на установке для центрифужного полива SPIN-1200D. Перед нанесением раствора подложка помещалась на вакуумную держатель, затем были заданы следующие параметры: скорость вращения подложки (об./мин), время вращения подложки в секундах. В ходе работы были получены тонкие плёнки координационных соединений 3,4-диэтоксibenзоата тербия(III) с фенантролином, 3,5-диэтоксibenзоата тербия(III) и 2,5-диметоксibenзоата тербия(III) и изучена их люминесценция, а так же определено оптимальное соотношение полимер(комплекс), основанное на изучении графиков интегральной интенсивности люминесценции плёнок.

Оптимальным соотношением полимер:комплекс для полученных плёнок было выбрано соотношение 3:1, основанное на высокой интенсивности свечения плёнки и отсутствию кристаллических вкраплений и других дефектов на поверхности плёнок, которые могут привести к пробое электрического светоизлучающего диода.

[1] Назаренко М.А., Журнал общей химии, **2020**, 11, 1743-1748

Благодарности - Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Администрации Краснодарского края в рамках научного проекта № 19-43-233003 р_мол_a

e-mail: kapustina_annia@mail.ru

STANDARD OF UP-CONVERSION LUMINESCENCE BASED ON BAF₂:YB:ER SINGLE CRYSTAL

S. Kuznetsov^a, E. Madirov^{b,c}, V. Konyushkin^a, A. Nakladov^a, T. Bergfeldt^d, D. Busko^c, H. Nasrabadi^c, D. Hudry^c, I. Howard^c, B. Richards^c, A. Turshatov^c

^a*Prokhorov General Physics Institute of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia.*

^b*Kazan Federal University, Kazan, Russia*

^c*Institute of Microstructure Technology, Karlsruhe Institute of Technology, Eggenstein-Leopoldshafen, Germany*

^d*Institute for Applied Materials, Karlsruhe Institute of Technology, Eggenstein-Leopoldshafen, Germany*

Up-conversion luminescence based on the conversion of near-infrared radiation to the visible spectral range has great interest due to applications in thermometry, bioimaging, anti-counterfeiting, and increasing efficiency of perovskite solar cells. One of the great problems for the implementation of up-conversion luminophores in the industry has the estimation of luminescence efficiency for nanoparticles with different morphology and core-shell architecture. Measurements of absolute photoluminescence quantum yield in an integrating sphere (A-PLQY) for dispersion or particles were needed but very complex. One of the solutions has the determination of relative photoluminescence quantum yield (R-PLQY) in an integrating sphere using luminescence standard. Up-conversion luminescence has non-linearity dependence from the density of power pumping. The ideal object for the luminescence standard has a single crystal that has a maximum volume to surface ratio.

The goal of the study was the determination of single crystal composition with the highest A-PLQY and testifying it as the standard of up-conversion luminescence.

The BaF₂:Yb:Er single crystals were grown by the Bridgman technique in a vacuum furnace with CF₄ fluorinating atmosphere. The core/shell β -NaYF₄:Yb,Er@NaYF₄ nanoparticles were synthesized by the solvothermal technique.

The BaF₂:Yb (15.0 mol.%): Er (2.0 mol.%) single crystals exhibited A-PLQY=0.90±0.06% at 3W/cm² excitation measured with the absolute method in an integrating sphere. When applied as the reference material, it allowed the estimation R-PLQY=0.06±0.01 at 3W/cm² excitation for core/shell β -NaYF₄:Yb,Er@NaYF₄ nanoparticles. This result coincided very well with the value for the same nanoparticles determined using the absolute method (0.050±0.002% at 3W/cm² excitation).

Acknowledgment: The reported study was funded by RFBR (project number 21-53-12017 for S.V.K., V.A.K., and A.N.N.) and DFG (project number TU 487/8-1 for A.T. and B.S.R.).

e-mail: kouznetzovsv@gmail.com

NEW APPROACH FOR DIAMOND LUMINESCENCE COMPOSITE PRODUCTION

S. Kuznetsov^a, V. Sedov^a, I. Kamenskikh^b, A. Martyanov^a, D. Vakalov^c, S. Savin^d, E. Rubtsova^b, V. Tarala^c, S. Omelkov^e, A. Kotlov^f, V. Ralchenko^{a,g}, V. Konov^a

^a*Prokhorov General Physics Institute of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

^b*Physics Faculty of Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia*

^c*North Caucasus Federal University, Stavropol, Russia*

^d*MIREA - Russian Technological University, Moscow, Russia*

^e*Institute of Physics, University of Tartu, Tartu, Estonia*

^f*DESY, Hamburg, Germany*

^g*Harbin Institute of Technology, Harbin, P.R. China*

Development of high-intensity X-ray free-electron lasers (XFEL) has introduced the challenge of synthesizing durable scintillation and visualizer materials. Visualizers must withstand intense energetic action without rapid destruction. Diamond is a unique material that is able to withstand high radiation doses and heat loads. The composite diamond visualizer based on β -NaGdF₄: Eu nanoparticles embedded in a diamond matrix was proposed in [1].

In present study, X-ray luminescent diamond composite films with embedded yttrium(or gadolinium)-aluminum nanoparticles doped scandium and cerium were designed.

The ceramic powders within the Ce₂O₃-Y₂O₃(Gd₂O₃)-Sc₂O₃-Al₂O₃ system with different contents of scandium and cerium were synthesized by co-precipitation from aqueous solution with subsequent annealing at 1600 °C. The chemical vapor deposition of all polycrystalline diamond films was performed in hydrogen-methane gas mixtures in a microwave plasma reactor ARDIS-100 (2.45 GHz). Pre-deposited 3 μm-thick polycrystalline diamond films on silicon (100) were used as a substrate for applying the suspension. The suspensions of YAG:Ce (GdAG:Ce) in DMSO with nanodiamond particles (MD50, Tomei Diamond, particle average size of 50 nm) were applied on substrates in the amount of 1 drop (0.02 ml). Such a combination of YAG (GdAG:Ce) nanoparticle and nanodiamond particles allowed the formation of a thin diamond film on YAG (GdAG:Ce) in the early stages of the consecutive CVD process. This factor gives YAG (GdAG:Ce) particles additional protection from an etching by atomic hydrogen in the plasma. As the final step, an additional CVD process with similar conditions was used to grow an additional 3 μm of diamond encapsulating the applied nanoparticles to form a diamond-YAG: Ce and diamond-GdAG:Ce composites.

The most intense X-ray luminescence was achieved for [Y_{2.98}Ce_{0.02}]{Al₂}Al₃O₁₂ composition [2, 3]. The composition-optimized nanoparticles were embedded into a polycrystalline diamond matrix to form a diamond-YAG:Ce and diamond-GdAG:Ce composites, which demonstrated broad-band X-ray luminescence from the Ce³⁺ ions near 550 nm. The designed composites may be used as durable scintillating materials for a wide range of applications.

[1] V. Sedov, S. Kouznetsov et al. ACS Appl. Nano Mater. **2020**, 3, 1324–1331.

[2] V.S. Sedov, S.V. Kuznetsov et al. Carbon. **2021**, 174, 52-58.

[3] S.V. Kuznetsov, V.S. Sedov, et al. Ceramics International. **2021**. 47, 13922-13926.

Acknowledgment: The reported study was funded by RFBR (project number 20-32-70074).

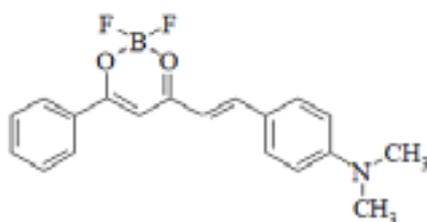
e-mail: kouznetsov@gmail.com

СОЛЬВАТОХРОМИЗМ 2,2-ДИФТОРО-4-(4'-ДИМЕТИЛАМИНОСТИРИЛ)-6-ФЕНИЛ-1,3,2-ДИОКСАБОРИНА И ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ НА ЕГО КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА

Н.А. Любых, Е.В. Федоренко, А.Г. Мирочник, А.Ю. Белолипцев

Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия

В ходе работы изучено взаимодействие 2,2-дифторо-4-(4'-диметиламиностирил)-6-фенил-1,3,2-диоксаборина (**I**) (Схема 1) с водой и соляной кислотой в системах органический растворитель/вода при помощи абсорбционной и люминесцентной спектроскопии.



Краситель **1** проявляет положительный сольватохромизм. Максимум спектра поглощения **I** в ацетоне – 531 нм, в диоксане – 518 нм, после добавления воды максимумы спектров поглощения сдвигаются bathochромно в обоих растворителях и растворы становятся розовыми, при соотношении органический растворитель:вода=2:3 максимумы спектров поглощения в ацетоне и диоксане достигают 547 нм и последующие добавления воды не влияют на положение их максимумов.

Для **I** были рассчитаны спектры поглощения красителя с водой, ацетоном и диоксаном при параметрическом (PCM) и явном (образование аддуктов) учете растворителя. При расчете PCM максимум спектра поглощения оказывается наиболее сдвинут в длинноволновую область в случае окружения молекул **I** молекулами воды и соответствует экспериментальным данным. Рассчитанные спектры аддуктов **I** смещены гипсохромно относительно PCM расчетов. В реальных условиях при увеличении количества воды в растворе происходит окружение молекул **I** сольватной оболочкой воды без образования аддуктов и соответствующий этому bathochромный сдвиг максимумов спектров поглощения.

При взаимодействии **I** с соляной кислотой образуется гидрохлорид **ИН⁺**, раствор становится бесцветным. Реакцию проводили в системах ацетон:вода=2:1 и диоксан:вода=2:1, в которых сольватная оболочка люминофора насыщена молекулами воды. Реакция равновесная, при добавлении органического растворителя происходит отщепление протона, окраска раствора и цвет люминесценции восстанавливается.

После добавления соляной кислоты в спектрах поглощения происходят существенные изменения – в обоих растворителях появляются новые полосы поглощения с максимумами – 395 и 415 нм. При возбуждении с длиной волны 395 нм наблюдается новая структурированная полоса люминесценции 395 нм, зеркально симметричная новой полосе поглощения. Данную реакцию можно использовать для обнаружения (появление голубой люминесценции) и определения содержания кислоты по увеличению интенсивности полосы люминесценции катиона и тушению люминесценции исходного красителя.

e-mail: 23yeezy@gmail.com

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА Er(III) - ДОПИРОВАННЫХ ФТОРЦИРКОНАТ-ФОСФАТНЫХ СТЕКОЛ И СТЕКЛОКЕРАМИК

И. Масленникова^a, В. Гончарук^{a,b}, А. Мирочник^a, А. Сергеев^c

^aИнститут химии ДВО РАН, Владивосток, РФ

^bТихоокеанское высшее военно-морское училище им. С.О. Макарова, Владивосток, РФ

^cИнститут автоматики и процессов управления ДВО РАН, Владивосток, РФ

Приоритетным направлением в современном оптическом материаловедении является создание новых материалов для телекоммуникационных систем. Активированные фторофосфатные стекла и стеклокерамики на их основе являются перспективным материалом для изготовления лазерных источников и твердотельных частотных ап-конверторов [1-3]. В последнее время много работ посвящено поиску подходящих стекольных матриц и способов усиления интенсивности и ширины полос люминесценции РЗЭ. Однако повышение концентрации ионов РЗЭ может стимулировать нежелательные эффекты, такие как концентрационное тушение люминесценции и безызлучательные потери. В докладе представлены результаты исследования влияния NaPO_3 и термообработки на люминесцентные свойства эрбий(III) - допированных фторцирконат-фосфатных стекол и стеклокерамик при постоянной концентрации Er(III)-ионов.

Проведено сравнительное исследование люминесцентных свойств эрбий(III)- допированных фторцирконат-фосфатных стекол и стеклокерамик состава $55\text{ZrF}_4-34,5\text{BaF}_2-10\text{NaPO}_3-0,5\text{ErF}_3$ и фторцирконатных стекол, не содержащих NaPO_3 . Установлено, что введение NaPO_3 увеличивает относительную интенсивность люминесценции Er(III) перехода ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ (1530 нм) в 2 раза. Термообработка Er(III) - допированных стекол вызывает уменьшение интенсивности люминесценции в видимой и ИК областях, однако интенсивность люминесценции Er(III)-допированной стеклокерамики при 1530 нм превышает интенсивность контрольного образца. Увеличение относительной интенсивности люминесценции перехода ${}^4\text{F}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ (1530 нм) в исследуемых образцах можно объяснить переносом энергии электронного возбуждения с вышележащих энергетических уровней Er(III) на люминесцентный ${}^4\text{F}_{13/2}$ уровень. Уменьшение интенсивности остальных полос люминесценции при допировании метафосфатом натрия является следствием усиления электрон-фононного взаимодействия в допированных образцах в результате появления дополнительных Р-О колебаний в решетке.

Фторцирконат-фосфатные стекла, допированные ионами эрбия, и стеклокерамика на их основе могут рассматриваться как потенциальные прекурсоры для оптических усилителей, работающих на длине волны 1530 нм.

[1] P. Fedorov, A. Luginina and A. Popov, *J. Fluor. Chem.*, **2015**, 172, 22-50.

[2] S. Rasool, B. Jamalalah, K. Suresh, et al., *J. Molec. Struct.*, **2017**, 1130, 837-843.

[3] V. Goncharuk, V. Kavun, A. Slobodyuk, et al., *J. Non-Cryst. Solids*, **2018**, 480, 61-69.

Благодарности - Работа выполнена в рамках государственного задания ФГБУН Института химии ДВО РАН, тема № 0205-2021-0001.

e-mail: masl@ich.dvo.ru, gon@ich.dvo.ru, mirochnik@ich.dvo.ru, sergeev@iacp.dvo.ru

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ МЕХАНО- И ХЕМОСЕНСОРНЫЕ СВОЙСТВА КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЛАНТАНИДОВ И БОРА

**А. Мирочник, И. Калиновская, Е. Федоренко, Т. Емелина, Б. Буквецкий,
П. Жихарева, Т. Седакова, А. Шишов, Г. Третьякова, Н. Петроченкова**

Институт химии Дальневосточного отделения Российской Академии Наук, Владивосток, РФ

Высокочувствительные сенсоры на основе лантанидных трибо-(механо)люминофоров перспективны для регистрации в реальном времени, *in situ* величины и расположения микрповреждений в критических объектах (самолеты, автомобили, дамбы, мосты, топливные баки космических аппаратов и т.д.). Люминесцентные хемосенсорные композиции на основе комплексов РЗЭ и бора перспективны для экологии. В докладе представлены результаты исследований взаимосвязи молекулярного дизайна, люминесцентных, триболюминесцентных, термо-(механо)хромных и люминесцентных хемосенсорных свойств координационных соединений бора и РЗЭ и полимерных композиций на их основе. Представлены данные о новых лантанидных триболюминофорах и “включающихся” люминесцентных хемосенсорах на основе соединений бора, европия и тербия, люминесценция которых “включается” при механическом воздействии (триболюминофоры, механофлуорохромы), либо связывании субстрата (аналита) за счет внутри- и межмолекулярных процессов переноса энергии (оптические хемосенсоры).

В ряду бета-дикетонатов и кетоиминатов дифторида бора выявлены эффективные механофлуорохромы, меняющие оптические свойства при внешнем воздействии (нагревание, растирание, изменение давления). Предложены модель и возможный механизм формирования триболюминесцентных свойств в лантанидных комплексах, выявлена ключевая роль плоскостей спайности, введено понятие зоны и ширины зоны деструкции в кристалле при механическом воздействии. Полученные оптические хемосенсорные композиции на основе комплексных соединений европия и бора перспективны для мониторинга окружающей среды и медицины. Полученные данные могут быть использованы при разработке люминесцентных хемосенсорных материалов для надежной регистрации паров вредных химических соединений, в частности, моноциклических ароматических углеводородов, аммиака, аминов, ацетона. При действии паров аналитов на хемосенсор наблюдается отчетливый оптический отклик: существенное увеличение интенсивности люминесценции Eu(III) в соединениях европия; появление дополнительной полосы в длинноволновой части спектра в хелатах бора. Процесс детектирования паров аналитов неоднократно повторяется и полностью обратим. Определена перспектива поиска новых функциональных полимерных систем для нужд оптической сенсорики, мониторинга окружающей среды, оптоэлектроники, медицины.

Благодарности - Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 19-03-00409.

e-mail: mirochnik@ich.dvo.ru

INTERMEDIATES IN PHOTOCHEMISTRY OF SOLUTION, CONTAINING XANTHATE DISULFIDE AND XANTHATE Ni(II) COMPLEX

A. Mikheylyis^a, V. Plyusnin^a, V. Grivin^a, A. Shubin^b

^aVoevodsky Institute of Chemical Kinetics and Combustion SB RAS, Novosibirsk, RF

^bBoreskov Institute of Inorganic Chemistry SB RAS, Novosibirsk, RF

Ni(II) complexes with two dithiolate ligands have a flat NiS₄ coordination unit and it is well known the ability of these Ni(II) complexes to reversibly coordinate heterocyclic bases as extra-ligands. By the laser flash photolysis it has been shown that the solutions of xanthate disulfide (S₂COEt)₂ = (xan)₂ and xanthate Ni(II) complex Ni(S₂COEt)₂ = Ni(xan)₂ in acetonitrile are a photochromic systems. In this solution after a laser pulse (266 nm) the absorption band of xanthate radical *S₂COEt = *xan appears in the visible region (640 nm) (Fig. 1) due to the photodissociation of (xan)₂ disulfide. Within a few microseconds, the *xan radical disappears in two competing reactions. The first is the recombination with reverse formation of (xan)₂ disulfide, and the second is a coordination of radical to Ni(xan)₂ complex with the formation of (*xan)Ni(xan)₂ radical complex which also has the intense absorption bands in the blue part of spectrum. In (*xan)Ni(xan)₂ complex, the *xan radical is coordinated by one sulfur atom at the 5th or 6th coordination site of the planar complex, while the other sulfur atom remains free.

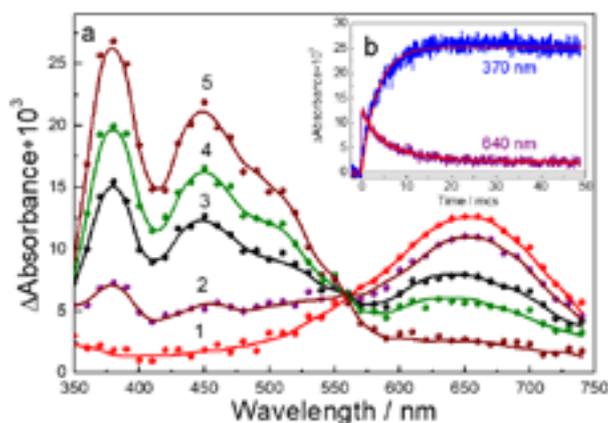


Fig. 1. Transient spectra (a) and kinetics (b) at laser flash photolysis (266 nm) of Ni(xan)₂ (1.1×10⁻⁵ M) and (xan)₂ (4×10⁻⁵ M) in CH₃CN

The radical complex disappears in two competing reactions. The first is determined by the release of the *xan radical from coordination sphere, and the second is the formation of dimer [(xan)Ni(xan)₂]₂ in reaction of two radical complexes. The *xan radical escaped into the bulk disappears either in the recombination reaction with formation of disulfide, or again incorporated into the coordination sphere of the Ni(xan)₂ complex.

The [(xan)Ni(xan)₂]₂ dimer slowly loses one of *xan radicals, turning into a new dimer [(xan)Ni(xan)₂Ni(xan)₂] with only one coordinated *xan radical. This new dimer slowly dissociates into a (*xan)Ni(xan)₂ radical complex and an initial Ni(xan)₂ complex. The radical complex, in turn, enters a new chain of transformations, which extends the kinetics of photochromic transformations to a couple of hundred seconds. This model of photochromic transformations is based on the preservation of intermediate absorption spectrum from 20 μs up to hundreds of seconds. Quantum-chemical calculations allow to calculate the geometry and absorption spectra of transient species.

[1] A.I. Solovyev, A.V. Mikheylyis, V.F. Plyusnin, A.A. Shubin, V.P. Grivin, S.V. Larionov, N.V. Tkachenko, H. Lemmetyinen, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **2019**, 381, 111857.

Acknowledgment The financial support of the Russian Foundation of Basic Investigation (Grant №20-03-00708) is gratefully acknowledged

e-mail: mikheylyis@kinetics.nsc.ru

АНОДНЫЙ СИНТЕЗ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЛАНТАНОИДОВ С ЗАМЕЩЕННЫМИ 3,5-ДИМЕТОКСИБЕНЗОЙНЫМИ КИСЛОТАМИ

М. Назаренко, А. Офлиди, Ю. Береснева

Кубанский государственный университет, г. Краснодар, РФ

Использование электрохимического синтеза позволяет при анодном окислении лантаноида в неводном растворе лиганда в инертной атмосфере получать безводные координационные соединения лантаноидов с ароматическими карбоновыми кислотами, которые являются более эффективными и устойчивыми люминофорами по сравнению с аналогичными гидратированными комплексами.

В качестве лигандов были использованы 3,5-диметокси-4-гидроксибензойная и 3,5-диметокси-4-бромбензойная кислоты.

Прямой электрохимический синтез комплексных соединений тербия(III) и гадолиния(III) с указанными лигандами проводили при постоянном токе методом электрохимического анодного синтеза с использованием ультразвука, для чего электрохимическая ячейка подвергалась воздействию ультразвуковой бани. Процессы осуществлялись при 25-30°C. При этом образовывались малорастворимые в ацетонитриле координационные соединения белого цвета, которые затем отфильтровывались на фильтре Шота, промывались используемым растворителем и сушились в вакуумной печи при температуре 30-50°C.

При помощи спектров фосфоресценции комплексных соединений гадолиния(III) с 3,5-диметокси-4-гидроксибензойной и 3,5-диметокси-4-бромбензойной кислотами были определены триплетные уровни лигандов, значения которых равны 21978 см⁻¹ и 22124 см⁻¹ соответственно. Данные триплетные уровни лежат выше резонансного уровня тербия, следовательно, комплексные соединения тербия(III) с выбранными лигандами могут обладать перспективными люминесцентными характеристиками, что впоследствии подтверждается результатами люминесцентной спектроскопии.

Полученные комплексные соединения тербия(III) люминесцируют при комнатной температуре и имеют малые времена люминесценции, составляющие 0,5 мс для 3,5-диметокси-4-гидроксибензоата тербия(III) и 1,3 мс для 3,5-диметокси-4-бромбензоата тербия(III).

Благодарности - Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Администрации Краснодарского края в рамках научного проекта № 19-43-233003 р_мол_а.

e-mail: lantan-100@yandex.ru

ФЕМТОСЕКУНДНАЯ ДИНАМИКА ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОГО ФОТОИНДУЦИРОВАННОГО ПЕРЕНОСА ЭЛЕКТРОНА В КООРДИНАЦИОННО- СВЯЗАННЫХ ФТАЛОЦИАНИН-ПОРФИРИНОВЫХ СИСТЕМАХ

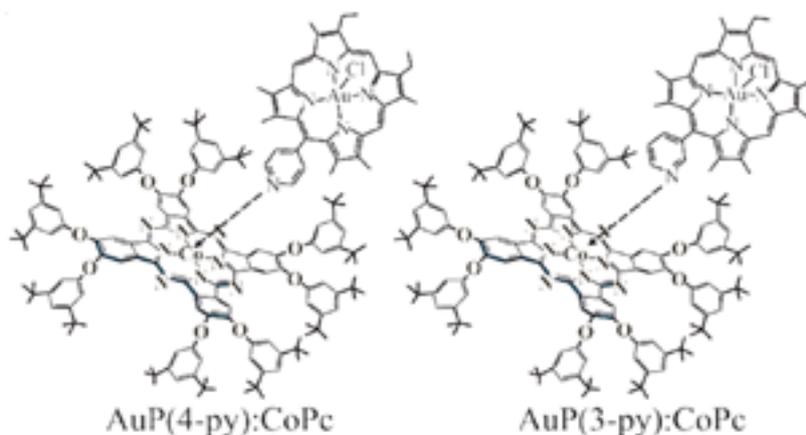
Е. Овченкова^a, Н. Бичан^a, А. Цатурян^b, Ф. Гостев^c, И. Шелаев^c, В. Надточенко^c, Т. Ломова^a

^aИнститут химии растворов им. Г. А. Крестова РАН, Иваново, РФ

^bЮжный федеральный университет, Ростов-на-Дону, РФ

^cФедеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва, РФ

Перспективность донорно-акцепторных систем с фотоиндуцированным переносом электрона (PET) для оптоэлектроники стимулировала многочисленные исследования комплексов как с фуллереновыми, так и с нефуллереновыми акцепторами. Среди нефуллереновых акцепторов удачным выбором являются порфирины золота(III) благодаря их способности легко восстанавливаться химически или фотохимически. Функционализация порфиринового макроцикла пиридинными группами позволяет получать донорно-акцепторные системы на их основе за счет аксиальной координации. Использование порфиринов золота в качестве акцептора электронов является новым и одним из активных направлений развития по созданию и изучению фотопреобразующих комплексов.



В докладе представлены данные по синтезу двух новых донорно-акцепторных диад на основе (октаakis(3,5-ди-*tert*-бутилфенокси)фталочинанато)кобальта(II) (CoPc) с хлоридами (2,3,7,8,12,18-гексаметил,13,17-диэтил,5-(3-пиридил)порфиринато) золота(III) (AuP(4-*py*)) и (2,3,7,8,12,18-гексаметил, 13,17-диэтил,5-(4-пиридил)порфиринато)золота(III) (AuP(3-*py*)) (Рисунок). Структура координационных комплексов подтверждена методами масс-спектрометрии и УФ-видимой, ИК, ¹H ЯМР спектроскопии; константы устойчивости определены методом время-зависимого спектрофотометрического титрования. Геометрическая и электронная структура диад в основном и возбужденном состояниях, как и наличие PET, выявлены методом DFT. Кинетика образования, рекомбинации и времена жизни ион-радикальных пар, изучены методом фемтосекундной нестационарной абсорбционной спектроскопии. Установлено, что природа порфирина золота(III) влияет на время жизни ион-радикальных пар диад.

Благодарности - Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда, Грант РФФ № 21-73-20090. Работа выполнена на оборудовании Н.Н. Семеновского федерального исследовательского центра химической физики Российской академии наук (Москва) и Центра коллективного пользования научным оборудованием «Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований».

e-mail: enk@isc-ras.ru

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЛЮМИНЕСЦИРУЮЩИХ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ТЕРБИЯ(III) И ГАДОЛИНИЯ(III) С НЕКОТОРЫМИ 3,5-АЛКИЛОКСИБЕНЗОЙНЫМИ КИСЛОТАМИ

А. Офлиди, М. Назаренко, М. Григорян, Ю. Берсенева

Кубанский государственный университет, г. Краснодар, РФ

Электрохимический анодный синтез является эффективным методом получения координационных соединений, в частности комплексов лантаноидов с алкилоксибензойными кислотами, обладающих эффективной люминесценцией. Отдельное внимание уделено исследованию разнолигандных комплексов лантаноидов с 3,5-алкилоксибензойными кислотами и 1,10-фенантролином.

Синтез координационных соединений тербия(III) и гадолия(III) с 3,5-диметоксибензойной, 3,5-диэтоксibenзойной кислотами и 1,10-фенантролином осуществляли в ацетонитрильных растворах лигандов по методике растворимого анода в двухэлектродной ячейке.

Комплексы тербия(III) интенсивно люминесцируют при комнатной температуре, при этом отсутствует фосфоресценция органического лиганда, что может говорить о хорошем перераспределении энергии на ион Tb³⁺. Исследуемые комплексы имеют малые времена люминесценции, это свидетельствует о том, что лимитирующей стадией переноса энергии является ее перенос с триплетного уровня лиганда на излучающий уровень лантаноида.

Исходя из данных люминесцентной спектроскопии, разнолигандное комплексное соединение тербия(III) с 3,5-диэтоксibenзойной кислотой и 1,10-фенантролином обладает наиболее интенсивной люминесценцией, превосходящей таковую для бензоата тербия(III), использовавшегося как стандарт, в 1,9 раза (для однороднолигандного комплексного соединения тербия(III) с 3,5-диэтоксibenзойной кислотой - в 1,5 раза). Данный смешаннолигандный комплекс тербия(III) является наиболее перспективным материалом, обладающим эффективной люминесценцией, хорошей растворимостью в хлороформе и термостабильностью в интервале до 279° С. Поэтому данный комплекс был использован для получения тонких пленок методом центрифугирования из раствора хлороформа с допированием в полимерную матрицу поли(N-винилкарбазола).

Также в ходе выполнения исследований было обнаружено, что при увеличении длины углеводородного радикала алкилокси групп происходит улучшение люминесцентных свойств 3,5-диалкилоксибензоатов тербия(III).

Благодарности - Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Администрации Краснодарского края в рамках научного проекта № 19-43-233003 р_мол_а.

e-mail: oflidi@mail.ru

ЭФФЕКТИВНЫЕ ХЕМОСЕНСОРЫ НА ОСНОВЕ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ Eu(III)

Н. Петроченкова^{a,b}, А. Мирочник^a, Е. Ефимова^a

^a*Институт химии ДВО РАН, Владивосток, РФ*

^b*Морской государственный университет им. адм. Г.И. Невельского, Владивосток, РФ*

В настоящее время проводятся интенсивные исследования в области разработки полифункциональных материалов, обладающих оптическими хемосенсорными свойствами. Особый интерес представляет разработка современных материалов, предназначенных для быстрого и эффективного обнаружения аммиака и летучих органических аминов в окружающей среде, в том числе в пищевой промышленности для экспресс-определения качества пищевых белковых продуктов, а также для обеспечения промышленной безопасности объектов, связанных с получением и переработкой аммиака и аминов. Лантанидсодержащие координационные соединения, обладающие люминесцентными свойствами, являются одним из перспективных классов соединений для получения оптических хемосенсоров.

Исследованы хемосенсорные оптические свойства карбоксилато-бис-добензоилметанатов (Eu(Dbм)₂Acid·nH₂O, где Acid - анион карбоновой кислоты) [1]. В качестве матрицы для иммобилизации соединений были использованы пластины для тонкослойной хроматографии ПТСХ-АФ-А фирмы Sorbfil, также были приготовлены полимерные сенсорные композиции с различным содержанием люминофоров в полиэтилене (ПЭ), полиметилметакрилате (ПММА) и полистироле (ПСт). При действии паров аммиака или алифатических аминов на комплексные соединения наблюдается отчетливый оптический отклик: существенное увеличение интенсивности люминесценции Eu(III). Процесс детектирования паров аналита полностью обратим: после удаления паров аналита первоначальная люминесценция Eu(III) восстанавливается. При воздействии паров аналитов на полимерные композиции на основе ПММА и ПСт также наблюдается заметный оптический отклик. Сравнительный анализ полимерных композиций показал, что в комплексах с ПММА регистрируется больший люминесцентный по сравнению с комплексами на основе ПСт. Установлена высокая стабильность люминесцентного отклика во времени в исследуемых полимерных композициях. Возможным механизмом сенсibilизации люминесценции Eu(III) при воздействии паров аммиака и аминов является возникновение связей между молекулами аналита и комплексом и, как следствие, блокирование процесса тушения люминесценции Eu(III).

[1] А. Мирочник, Н. Петроченкова. Патент РФ 2734499. Опубликовано 19.10.2020 г., бюл. N 29.

Благодарности - Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 19-03-00409.

e-mail: nvpetrochenkova@mail.ru

PHOTOCHEMISTRY OF DITHIOCARBAMATE Ni(S₂P(i-Bu)₂)₂ COMPLEX IN CCl₄. TRANSIENT SPECIES AND TD-DFT CALCULATIONS

V. Plyusnin^a, A. Mikheyliis^a, V. Grivin^a, A. Shubin^b

^aVoevodsky Institute of Chemical Kinetics and Combustion SB RAS, Novosibirsk., RF

^bBoreskov Institute of Inorganic Chemistry SB RAS, Novosibirsk, RF

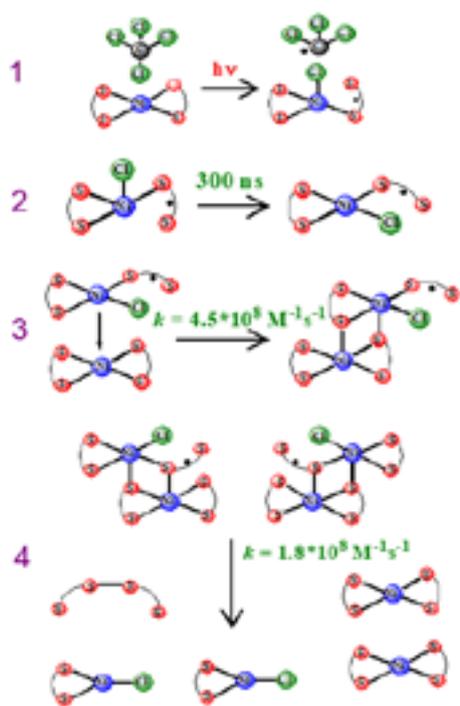


Fig.1. Scheme of photochemical transformation of Ni(S₂P(i-Bu)₂)₂ complex in CCl₄.

- (1) Excitation of Ni(S₂P(i-Bu)₂)₂ complex and electron transfer to CCl₄ molecule;
- (2) Change of geometry of Cl_{ax}Ni^{II}(dtpi)(dtpi•) complex to Cl_{ax}Ni^{II}(dtpi)(dtpi•) state;
- (3) Reaction of Cl_{ax}Ni^{II}(dtpi)(dtpi•) and initial Ni(S₂P(i-Bu)₂)₂ complex resulting in ClNi^{II}(dtpi)(dtpi•) [Ni^{II}(dtpi)₂] dimer formation;
- (4) Final reaction of two ClNi^{II}(dtpi)(dtpi•) [Ni^{II}(dtpi)₂] dimers resulting in the formation of final products.

Femtosecond spectroscopy and nanosecond laser flash photolysis were used to study the photophysical and photochemical transformations of the *bis*-diisobutyl-dithiophosphinate Ni(II) complex (Ni(S₂P(i-Bu)₂)₂ = Ni(dtpi)₂, where dtpi ≡ S₂P(i-Bu)₂) in CCl₄ solutions [1]. The radiation of second harmonic (405 nm) of Ti:Sapphire laser transfers the Ni(dtpi)₂ complex to an excited CTLM state. Its decay in CCl₄ is described by two exponents with times 0.58 and 2.0 ps. The first process apparently involves the fast transitions from CTLM state to lower-lying (*d, d*)^{*} state and then to “hot” ground state. The second time, most likely, corresponds to the vibrational cooling of this “hot” ground state. The quantum yield of photochemical transformation under the 405 irradiation is close to zero, so the study of photochemistry was performed with a nanosecond flash photolysis at 308 nm. In this case an electron transfer from the excited Ni(dtpi)₂ complex to a solvent molecule leads to the appearance of primary intermediate, the [ClNi(dtpi)(dtpi•)] complex, in which a dtpi• radical is coordinated with a nickel ion via one sulfur atom. In the fast reaction with Ni(dtpi)₂, this complex forms a long-lived dimer ClNi(dtpi)(dtpi•)[Ni(dtpi)₂] (Fig. 1). This intermediate for a few hundred microseconds decays in the reaction of recombination with the formation of (dtpi)₂ disulphide and ClNi(dtpi) complex. The insoluble NiCl₂ salt slowly falled in CCl₄ as the sediment due to the reaction of two ClNi(dtpi) complexes. The quantum chemical calculations allowed to determine the geometry of the intermediate complexes arising in the photochemistry of Ni(S₂P(i-Bu)₂)₂ complex.

[1] A.I. Solovyev, A.V. Mikheyliis, V.F. Plyusnin, A.A. Shubin, V.P. Grivin, S.V. Larionov, N.V. Tkachenko, H. Lemmetyinen, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **2019**, 381, 111857.

Acknowledgment - The financial support of the Russian Foundation of Basic Investigation (Grants №20-03-00708 and 20-33-90193) is gratefully acknowledged

e-mail: plyusnin@kinetics.nsc.ru

PHOTOCHEMISTRY OF DITHIOCARBAMATE $\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{i-Bu})_2)_2$ COMPLEX IN CCl_4 . TRANSIENT SPECIES AND TD-DFT CALCULATIONS

V. Plyusnin^a, A. Mikheyliis^a, V. Grivin^a, A. Shubin^b

^a Voevodsky Institute of Chemical Kinetics and Combustion SB RAS, Novosibirsk, RF

^b Boreskov Institute of Inorganic Chemistry SB RAS, Novosibirsk, RF

Femtosecond spectroscopy and nanosecond laser flash photolysis were used to study the photophysical and photochemical transformations of the bis-diisobutyl-dithiophosphinate Ni(II) complex $\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{i-Bu})_2)_2 = \text{Ni}(\text{dtpi})_2$, where $\text{dtpi} \equiv \text{S}_2\text{P}(\text{i-Bu})_2$ in CCl_4 solutions [1]. The radiation of second harmonic (405 nm) of Ti:Sapphire laser transfers the $\text{Ni}(\text{dtpi})_2$ complex to an excited CTLM state. Its decay in CCl_4 is described by two exponents with times 0.58 and 2.0 ps. The first process apparently involves the fast transitions from CTLM state to lower-lying (d, d) * state and then to "hot" ground state. The second time, most likely, corresponds to the vibrational cooling of this "hot" ground state. The quantum yield of photochemical transformation under the 405 irradiation is close to zero, so the study of photochemistry was performed with a nanosecond flash photolysis at 308 nm. In this case an electron transfer from the excited $\text{Ni}(\text{dtpi})_2$ complex to a solvent molecule leads to the appearance of primary intermediate, the $[\text{ClNi}(\text{dtpi})(\text{dtpi}\bullet)]$ complex, in which a $\text{dtpi}\bullet$ radical is coordinated with a nickel ion via one sulfur atom. In the fast reaction with $\text{Ni}(\text{dtpi})_2$, this complex forms a long-lived dimer $\text{ClNi}(\text{dtpi})(\text{dtpi}\bullet)[\text{Ni}(\text{dtpi})_2]$ (Fig. 1). This intermediate for a few hundred microseconds decays in the reaction of recombination with the formation of $(\text{dtpi})_2$ disulphide and $\text{ClNi}(\text{dtpi})$ complex. The insoluble NiCl_2 salt slowly falled in CCl_4 as the sediment due to the reaction of two $\text{ClNi}(\text{dtpi})$ complexes. The quantum chemical calculations allowed to determine the geometry of the intermediate complexes arising in the photochemistry of $\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{i-Bu})_2)_2$ complex.

[1] A.I. Solovyev, A.V. Mikheyliis, V.F. Plyusnin, A.A. Shubin, V.P. Grivin, S.V. Larionov, N.V. Tkachenko, H. Lemmetyinen, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **2019**, *381*, 111857.

Acknowledgment – The financial support of the Russian Foundation of Basic Investigation (Grants №20-03-00708 and 20-33-90193) is gratefully acknowledged

e-mail: plyusnin@kinetics.nsc.ru

КАЛИКС[4]АРЕНЫ, ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫЕ ПО НИЖНЕМУ ОБОДУ 1,3-ДИКЕТОГРУППАМИ, КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЕ СЕНСИБИЛИЗАТОРЫ Eu^{3+} ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

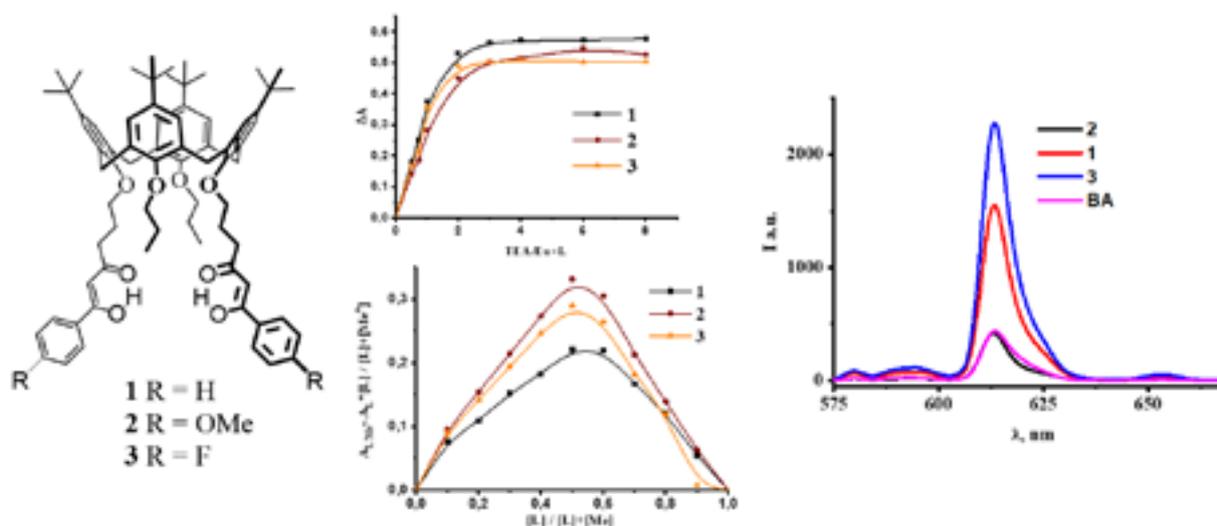
С. Подъячев^a, Г. Гимазетдинова^{a,b}, С. Судакова^a, А. Татарина^b,
И. Вацуро^c, В. Ковалев^c

^aИнститут органической и физической химии им. А.Е. Арбузова, ФИЦ КазНЦ РАН, Казань, РФ

^bКазанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, РФ

^cМосковский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, РФ

1,3-дикетоны – достаточно распространенный класс соединений, которые обладают уникальными координирующими свойствами. В последние годы наблюдается растущий интерес к лантаноидным комплексам этих соединений, которые находят применения для создания люминесцентных материалов. Использование 1,3-дикетонов для сенсibilизации лантаноид-центральной люминесценции обусловлено их хромоформными свойствами, способностью к образованию довольно устойчивых комплексов с ионами лантаноидов, а также возможностью эффективного переноса поглощенной энергии с лиганда на ион металла в комплексах. Введение данных функциональных групп на каликс[4]ареновую платформу открывает новые возможности для тюнинга комплексообразующих свойств этих соединений, а также для получения люминесцентных комплексов с ионами лантанидов.



Нами было изучено комплексообразование и установлен состав комплексов Eu^{3+} , образующихся с бис-1,3-дикетонами каликс[4]арена, в растворах ДМФА. Показано, что эти лиганды практически не сенсibilизируют люминесценцию Tb^{3+} , но в то же время являются весьма эффективными «антеннами» для Eu^{3+} люминесценции. Проведено сравнительное исследование люминесцентных свойств соединений 1-3 и бензоилацетона с ионами Eu^{3+} .

Благодарности - Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 21-13-00115).

e-mail: spodyachev@iopc.ru, goolnaz31@mail.ru, sudakova@iopc.ru, n-tat98@mail.ru, vatsouro@petrol.chem.msu.ru, kovalev@petrol.chem.msu.ru

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ И ПЕРЕДАЧА ЭНЕРГИИ ВОЗБУЖДЕНИЯ В ЗАМЕЩЁННЫХ БЕНЗОАТАХ ЕВРОПИЯ И ТЕРБИЯ

В. Царюк, К. Журавлев

Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН, Фрязино, Россия

Донорно-акцепторные свойства заместителей и электронные эффекты замещения играют важную роль в процессах передачи энергии возбуждения к иону Ln^{3+} в бензоатах лантанидов. Варьирование заместителей может как обеспечить высокий квантовый выход люминесценции, так и привести к полному тушению люминесценции. Обсуждается влияние электронодонорных и электроноакцепторных заместителей в *o*-, *m*- и *n*-положениях ароматического кольца бензоат-аниона на процессы возбуждения и интенсивность люминесценции Eu^{3+} и Tb^{3+} [1]. Исследованы бензоаты, *o*-, *m*- и *n*- нитро-, метокси-, amino- и гидроксibenзоаты европия и тербия, в том числе тройные с 1,10-фенантролином (Phen). Рассмотрены также полизамещённые соединения, содержащие второй заместитель $-\text{CH}_3$, $-\text{Cl}$, $-\text{OCH}_3$, $-\text{SO}_3\text{H}$ или $-\text{NO}_2$.

Продемонстрировано, что передача энергии и тушение люминесценции в нитробензоатах европия и тербия подчиняются одинаковому механизму, связанному с деградацией энергии возбуждения через S_{int}^* состояние $-\text{NO}_2$ заместителя. В метокси-, amino- и гидроксibenзоатах действуют разные механизмы возбуждения люминесценции ионов Eu^{3+} и Tb^{3+} . В спектрах возбуждения бензоатов тербия независимо от положения электронодонорного заместителя и в спектрах *m*-замещённых бензоатов европия присутствует полоса лиганда, относящаяся к внутрилигандному переносу заряда (ILCT). Но в спектрах *o*- и *n*-замещённых бензоатов европия полоса лиганда отсутствует. Сдвиг электронной плотности к легко восстанавливаемому иону Eu^{3+} приводит к образованию низкоэнергетических состояний переноса заряда «лиганд-металл» (LMCT), которые отвечают за тушение люминесценции. В нитробензоатах европия и тербия с Phen, а также в гидрокси- и aminoбензоатах европия с Phen наблюдается передача энергии возбуждения с молекулы Phen к бензоат-аниону с её дальнейшей деградацией по механизму тушения двойного соединения.

Сочетание донорного $-\text{OH}$ и акцепторного $-\text{NO}_2$ заместителей в ароматическом кольце бензоата европия позволяет повысить энергию состояния LMCT и получить расширенную в «зелёный» диапазон спектра полосу возбуждения, обусловленную ILCT. Это приводит к резкому увеличению интенсивности люминесценции нитросалицилатов европия по сравнению с бензоатом, нитробензоатом и салицилатом.

Результаты исследования особенностей возбуждения люминесценции замещённых бензоатов лантанидов могут быть использованы для оптимизации фотофизических характеристик широкого круга новых люминесцентных материалов.

[1] V.I. Tsaryuk, K.P. Zhuravlev, *J. Lumin.*, **2021**, 237, 118159.

Благодарности - Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

e-mail: vtsaryuk@mail.ru, kpz225@mail.ru



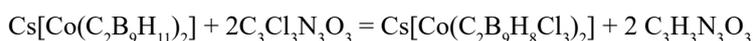
ЯМР И ЭПР СПЕКТРОСКОПИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

СПЕКТРОСКОПИЯ ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА НА ЯДРАХ ^{11}B В РЕАКЦИИ ХЛОРИРОВАНИЯ ЦЕЗИЕВОЙ СОЛИ БИС(ДИКАРБОЛЛИД) КОБАЛЬТА ТРИХЛОРИЗОЦИАНУРОВОЙ КИСЛОТОЙ (ТХИЦК)

Пасько В.И., Пасько И.А., Белов П.П., Стороженко П.А., Кузнецова М.Г.

ГНЦ РФ АО "ГНИИХТЭОС", Москва, Россия

Хлорпроизводные бис(дикарболлид) кобальта (БДК) доказали свою эффективность в экстракции радионуклидов ^{137}Cs и ^{90}Sr [1,2]. Их получение является одной из задач современной промышленности. Спектроскопическое изучение процесса хлорирования, который мы ранее разработали [3], стало важным шагом в нашем исследовании по нескольким причинам. Во-первых, это должно было помочь определить наилучшие условия проведения процесса (температурный режим, введение реагентов в реакционную массу). Во-вторых, оно дало бы ответ на вопрос какие продукты получаются в результате реакции и с какой скоростью образуется тот или иной продукт. Распределение электронной плотности в молекуле БДК предполагало замену атомов водорода в первую очередь у 8 (8'), 9 (9'), 12 (12'), затем 10 (10'), 4 (4'), 7 (7'), 5 (5'), 11 (11') атомов бора [4]. Предполагаемое уравнение реакции выглядит следующим образом:



Реакция проводилась с использованием стандартного лабораторного оборудования. В раствор цезиевой соли БДК (10 ммоль) в уксусной кислоте прикапывается раствор ТХИЦК (30 ммоль) в уксусной кислоте из капельной воронки. Через определённые временные отрезки отбирались пробы реакционной массы и исследовались методом ЯМР на ядрах ^{11}B на Фурье-спектрометре AM-360 фирмы Bruker с рабочей частотой на протонах 360.13 МГц. В результате чего было выявлено, что введение двух атомов хлора в БДК (у атомов В8 и В8') не требует дополнительного нагрева вследствие экзотермичности реакции, однако, дальнейший ввод атомов хлора в молекулу БДК возможен только при нагревании. На следующей стадии на спектре появились пики, указывающие на введение третьего и четвёртого атома хлора (В9, В9'), затем пятого и шестого (В12, В12'). При дополнительном введении ТХИЦК на спектре появился пик борной кислоты, что свидетельствовало о постепенном разрушении комплекса. Все полученные спектры согласуются с литературными данными [5]. В итоговом растворе получается смесь из пяти- (20-25%) и шестихлорпроизводного БДК (75-80%).

[1] Herbst R. S., Law J. D., Todd T. A., *Separation Science and Technology*, **2002**, 37, 1807–1831.

[2] Law J. D., Herbst R. S., Todd T. A., *Solvent Extraction and Ion Exchange*, **2001**, 19, 23–36.

[3] Pasko V.I., Andreeva I.A., *ASTICS*, **2020**, 155.

[4] Bühl M., Hnyk D., Macháček J., *Chem. Eur. J.*, **2005**, 11, 4109–4120.

[5] Matel L., Macasek F., Rajec P., *Polyhedron*, **1982**, 1(6), 511-519.

E-mail: vladimir-i-pasko@mail.ru

ЯМР-СПЕКТРОСКОПИЯ КОМПЛЕКСОВ ТАНТАЛА С ПРОСТРАНСТВЕННО-ЗАТРУДНЕННЫМИ ЛИГАНДАМИ

И. Ельцов^а, П. Петров^б

^аНовосибирский государственный университет, Новосибирск, РФ

^бИнститут неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, РФ

Производные орто-бензохинона принадлежат к семейству так называемых редокс-активных лигандов, которые могут существовать в металлокомплексах в нескольких степенях окисления. Такие комплексы привлекают внимание с качестве предшественников новых материалов с интересными магнитными, оптическими и каталитическими свойствами [1]. Вместе с тем, число известных катехолатных комплексов металлов второго и третьего переходного ряда сильно уступает их легким аналогам. Особенно малочисленны катехолаты ниобия и тантала, что контрастирует с довольно хорошо изученной химией их соседей по периодической системе – металлов 4 и 6 групп. Нами был разработан удобный способ получения катехолатных комплексов тантала, заключающийся во взаимодействии $Ta(NMe_2)_5$ с 3,6-ди-трет-бутил-пирокатехином. Был получен ряд соединений с различным строением и соотношением катехолат : амид.

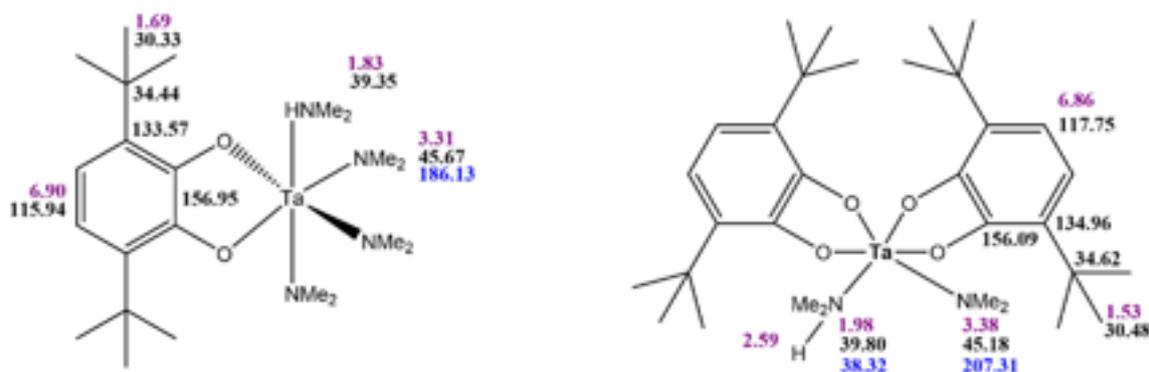


Рис. 1. Примеры полученных катехолатных комплексов тантала и хим. сдвиги ¹H (фиолетовый), ¹³C (черный) и ¹⁵N (синий).

Полученные соединения были охарактеризованы методом РСА, а также ЯМР на ядрах ¹H, ¹³C и ¹⁵N. В результате проделанной работы была собрана информация по химическим сдвигам и константам спин-спинового взаимодействия данных ядер в подобных соединениях. Особого внимания заслуживает полученная информация по химическим сдвигам атома азота, в значительной степени облегчающая идентификацию соединений в реакционных смесях. Для характеристики соединений были использованы методики как одномерной спектроскопии, так и гомо- и гетероядерных корреляций.

[1] Hendrickson, D.N., Pierpont, C.G., *Top. Curr. Chem.* **2004**, 234, 63–95.

e-mail: eiv@fen.nsu.ru

NANOSTRUCTURAL ANOMALY OF GLASSY IONIC LIQUIDS REVEALED BY ELECTRON PARAMAGNETIC RESONANCE

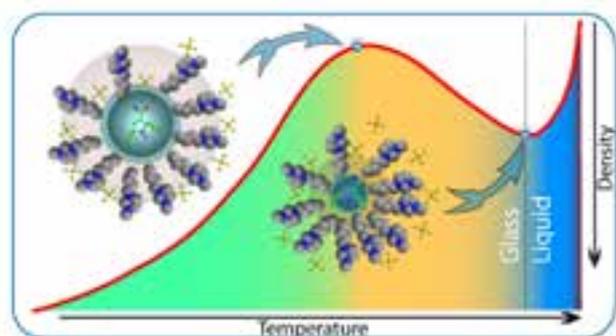
M. Ivanov^{a,b}, S. Prikhod'ko^c, N. Adonin^c, S. Pylaeva^d, M. Fedin^{a,b}

^aInternational Tomography Center SB RAS, Novosibirsk, RF

^bNovosibirsk State University, Novosibirsk, RF

^cBorshkov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk, RF

^dUniversität Paderborn, Paderborn, Germany



Ionic liquids (ILs) show a variety of unusual and intriguing properties on a molecular level. In our group we discovered unprecedented suppression of molecular mobility near the glass transition (T_g), which is assigned to unusual structural rearrangements of glassy ILs on the nanometer scale [1-3]. In particular, the coexistence of two types of IL environments was observed, one of which progressively suppresses the molecular mobility upon temperature increase between ($T_g - 60$ K) and T_g . This is a highly uncommon behavior, since most of known substances, including the same ILs in bulk, become less dense upon temperature increase, so it was termed “structural anomaly”. We used several independent electron paramagnetic resonance (EPR) approaches (continuous

wave, pulse and time-resolved) that helpfully complement each other [4]. Recently, we implemented the developed complex EPR approach to investigate the influence of water content [5], IL cation alkyl chain length [6] and metal-organic frameworks embedding [7] on the structural anomaly in IL glasses and disclose its origins.

[1] M. Yu. Ivanov, S. A. Prikhod'ko, N. Yu. Adonin, I.A. Kirilyuk, S. V. Adichtchev, N.V. Surovtsev, S. A. Dzuba, and M. V. Fedin, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2018**, 9, 4607–4612.

[2] A. A. Kuzhelev, O. A. Krumkacheva, M. Yu. Ivanov, S. A. Prikhod'ko, N. Yu Adonin, V. M. Tormyshev, M. K. Bowman, M. V. Fedin, and E. G. Bagryanskaya, *J. Phys. Chem. B*, **2018**, 122 (36), 8624–8630.

[3] Ivanov M. Yu., Fedin M. V., *Mendeleev Commun.*, **2018**, 28, 565-573

[4] M. Yu. Ivanov, S. A. Prikhod'ko, N. Yu. Adonin, M. V. Fedin, *J. Phys. Chem. B*, **2019**, 123, 9956-9962.

[5] O. D. Bakulina, M. Yu. Ivanov, S. A. Prikhod'ko, S. Pylaeva, I. V. Zaytseva, N. V. Surovtsev, N. Y u. Adonin and M.V. Fedin, *Nanoscale*, **2020**, 12, 19982-19991.

[6] M. Yu. Ivanov, A. S. Poryvaev, D. M. Polyukhov, S. A. Prikhod'ko, N. Yu. Adonin, M. V. Fedin, *Nanoscale*, **2020**, 20, 23480-23487.

Acknowledgment - This work was supported by the Russian Science Foundation (No. 19-13-00071).

e-mail: michael.ivanov@tomo.nsc.ru

NANOSTRUCTURAL ANOMALY OF GLASSY IONIC LIQUIDS REVEALED BY ELECTRON PARAMAGNETIC RESONANCE

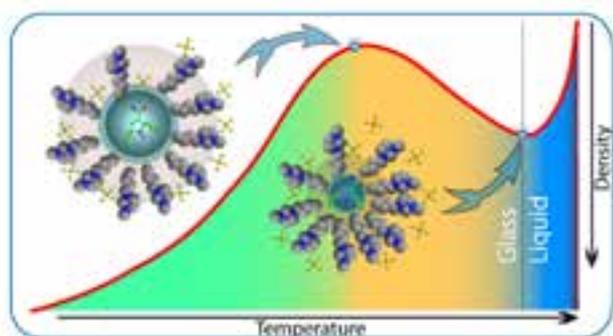
M.Yu. Ivanov^{1,2}, S.A. Prikhod'ko³, N.Yu. Adonin³, S.Pylaeva⁴, M.V. Fedin^{1,2}

¹International Tomography Center SB RAS, Institutskaya Street 3a, 630090 Novosibirsk, Russia

²Novosibirsk State University, Pirogova Street 2, 630090 Novosibirsk, Russia

³Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Lavrentiev Avenue 5, 630090 Novosibirsk, Russia

⁴Universität Paderborn, Warburger Str. 100, 33098 Paderborn, Germany



Ionic liquids (ILs) show a variety of unusual and intriguing properties on a molecular level. In our group we discovered unprecedented suppression of molecular mobility near the glass transition (T_g), which is assigned to unusual structural rearrangements of glassy ILs on the nanometer scale [1-3]. In particular, the coexistence of two types of IL environments was observed, one of which progressively suppresses the molecular mobility upon temperature increase between (T_g-60 K) and T_g . This is a highly uncommon behavior, since most of known substances, including the same ILs in bulk, become less dense upon temperature increase, so it was termed “structural anomaly”. We used several independent electron paramagnetic resonance (EPR) approaches (continuous

wave, pulse and time-resolved) that helpfully complement each other [4]. Recently, we implemented the developed complex EPR approach to investigate the influence of water content [5], IL cation alkyl chain length [6] and metal-organic frameworks embedding [7] on the structural anomaly in IL glasses and disclose its origins.

[1] M. Yu. Ivanov, S. A. Prikhod'ko, N. Yu. Adonin, I.A. Kirilyuk, S. V. Adichtchev, N.V. Surovtsev, S. A. Dzuba, and M. V. Fedin, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2018**, 9, 4607–4612.

[2] A. A. Kuzhelev, O. A. Krumkacheva, M. Yu. Ivanov, S. A. Prikhod'ko, N. Yu Adonin, V. M. Tormyshev, M. K. Bowman, M. V. Fedin, and E. G. Bagryanskaya, *J. Phys. Chem. B*, **2018**, 122 (36), 8624–8630.

[3] Ivanov M. Yu., Fedin M. V., *Mendeleev Commun.*, **2018**, 28, 565-573

[4] M. Yu. Ivanov, S. A. Prikhod'ko, N. Yu. Adonin, M. V. Fedin, *J. Phys. Chem. B*, **2019**, 123, 9956-9962.

[5] O. D. Bakulina, M.Yu. Ivanov, S. A. Prikhod'ko, S. Pylaeva, I. V. Zaytseva, N. V. Surovtsev, N.Y u. Adonin and M.V. Fedin, *Nanoscale*, **2020**, 12, 19982-19991.

[6] M. Yu. Ivanov, A. S. Poryvaev, D. M. Polyukhov, S. A. Prikhod'ko, N. Yu. Adonin, M. V. Fedin, *Nanoscale*, **2020**, 20, 23480-23487.

Acknowledgment - This work was supported by the Russian Science Foundation (No. 19-13-00071).

e-mail: michael.ivanov@tomo.nsc.ru

CP-MAS ЯМР (^{13}C , ^{15}N) СПЕКТРОСКОПИЯ ДВОЙНЫХ ПСЕВДОПОЛИМЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЗОЛОТА(III)-СЕРЕБРА(I)

Е.В. Корнеева, А.В. Иванов

Институт геологии и природопользования ДВО РАН г. Благовещенск, РФ

В настоящей работе получены и по данным CP-MAS ЯМР (^{13}C , ^{15}N) спектроскопии детально охарактеризованы кристаллические псевдополимерные дитиокарбаматно-хлоридные комплексы Au(III)–Ag(I) состава $[\text{Au}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2][\text{AgCl}_2]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (I), $([\text{Au}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2][\text{AgCl}_2])_n$ (II), $[\text{Au}(\text{S}_2\text{CNPr}_2)_2][\text{AgCl}_2]$ (III), $[\text{Au}(\text{S}_2\text{CN}^i\text{Bu}_2)_2][\text{AgCl}_2]$ (IV).

CP-MAS ЯМР ^{13}C спектры исследуемых поликристаллических комплексов I–IV включают резонансные сигналы $>\text{NC}(\text{S})\text{S}$ – групп и алкильных заместителей при атоме азота (рис. 1). Наиболее информативная в структурном отношении область $>\text{NC}(\text{S})\text{S}$ – групп в спектре II представлена единственным резонансным сигналом ^{13}C ; тогда как для комплексов I, III, IV характерно присутствие двух (1:1) сигналов, что указывает на соответствующее число неэквивалентных Dtc лигандов в их структурах. Наблюдаемая для этих дублетных сигналов асимметрия (рис. 1а, б) обусловлена диполь-дипольным взаимодействием $^3J(^{13}\text{C}-^{15}\text{N})$. При этом спектры CP-MAS ЯМР ^{15}N исследуемых комплексов (рис. 1в, г), представленные одним (II) или двумя (I, III, IV) резонансными сигналами, находятся в полном соответствии с обсуждаемыми спектрами ЯМР ^{13}C .

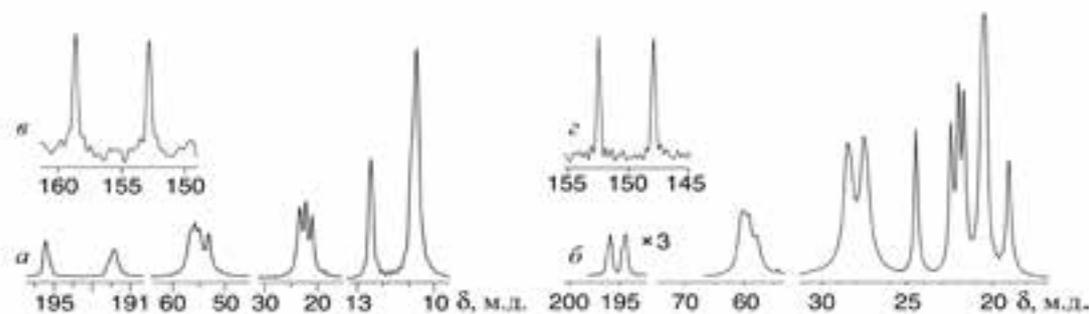


Рисунок 1. CP-MAS ЯМР ^{13}C , ^{15}N спектры комплексов III (а, в), IV (б, г).

Для $>\text{NC}(\text{S})\text{S}$ – групп, непосредственно связанных с комплексообразователем, значения хим.сдвигов $^{13}\text{C}/^{15}\text{N}$: 187.9/167.2 м.д. (I); 195.3, 193.7/156.2, 155.2 м.д. (II); 195.3, 191.9/ 158.6, 152.8 м.д. (III); 196.0, 194.5/152.5, 147.9 м.д. (IV) существенно ниже/выше величин $\delta(^{13}\text{C})/\delta(^{15}\text{N})$ исходных комплексов серебра(I): $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_n]$ 206.8, 204.7 м.д. (1:2)/148.0, 142.4 м.д. (1:2) [1]; $[\text{Ag}_6(\text{S}_2\text{CNPr}_2)_6]$: 204.9, 202.9 м.д. (2:1)/138.9, 138.4, 136.3 м.д. (1:1:1) [1]; $[\text{Ag}_6(\text{S}_2\text{CN}^i\text{Bu}_2)_6]$: 210.8–205.8 м.д. (1:1:1:1:1:1)/135.5–127.0 м.д. (1:1:1:2: 1) [2]. Таким образом, для комплексов I–IV значения $\delta(^{13}\text{C})$ и $\delta(^{15}\text{N})$ прямо указывают на связанность Dtc групп с золотом, свидетельствуя о полном междусферном перераспределении Dtc лигандов при получении двойных комплексов Au(III)–Ag(I).

[1] А.В. Иванов, С.А. Зинкин, А.А. Конзелко, В. Форшлинг, *Журн. неорган. химии*, **2004**, *49*, 652–657.

[2] E.V. Korneeva, A.I. Smolentsev, O.N. Antzutkin, A.V. Ivanov, *Inorg. Chim Acta*, **2021**, 120383 (in press).

e-mail: evgkorneeva@rambler.ru, alexander.v.ivanov@chemist.com

NMR SPECTROSCOPY AS A TOOL TO DETECT MULTINUCLEAR METALLAMACROCYCLIC COPPER(II) - LANTHANIDE(III) COMPLEXES IN AQUEOUS SOLUTION

M. Muravyeva, A. Shavyrin, M. Katkova, and S.Yu. Ketkov

G.A. Razuvaev Institute of Organometallic Chemistry RAS, Nizhny Novgorod, RUSSIA

The multinuclear metallamacrocyclic Cu(II)-Ln(III) complexes have received considerable attention, which is largely governed by their exceptional structures and unique magnetic properties [1,2]. This type of structure, where a macrocyclic ring bearing five paramagnetic copper(II) ions surrounds a single lanthanide ion in a planar arrangement, potentially leads to a spin frustration in the copper ring which may impact the exchange interaction between the Ln(III) and Cu(II) ions. Herein, the paramagnetic feature is assessed by analyzing the ¹H NMR spectra of the water soluble alaninehydroximate Cu(II)-Ln(III) complexes with Ln= La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Y, Er, Ho given in Table 1. Methyl substituents of these chiral isostructural complexes were used as the NMR reporting groups. The chemical shift of methyl groups varied from 8.2 ppm to 11.0 ppm for the Cu(II)-Ln(III) metallacrowns with different lanthanides while the linewidth changed a lot in the range of 25-1000 Hz. The parameters obtained (Table 1) demonstrate that NMR spectroscopy can be used to detect the Cu(II)-Ln(III) metallamacrocycles in aqueous solution.

Table 1. NMR properties of alaninehydroximate Cu(II)-Ln(III) complexes and measured magnetic moments.

Ln	$\delta(\text{me})/v_{1/2}$ (ppm/Hz)	$\delta(\text{CH})/v_{1/2}$ (ppm/Hz)	M, g/mol	X_{mol}	μ_{eff}	$\mu_{\text{eff}}(\text{Ln}^{3+})$
La	9.0/112	34.4/290	1039,16	0,0049	3,43	0
Ce	8.7/19	34.3/46	1040,37	0,0088	4,61	2,4
Pr	8.9/26	34.7/77	1041,16	0,0113	5,23	3,5
Nd	9.5/25	35.7/73	1044,49	0,0133	5,67	3,5
Sm	9.6/29	36.3/87	1050,61	0,0075	4,27	1,5
Eu	9.2/220	36.2/290	1052,21	0,0099	4,9	3,4
Gd	9.6/1000	37.7/1800	1057,5	0,0384	9,66	8
Tb	11.0/99	40.0/230	1059	0,064	12,46	9,5
Dy	8.2/130	35.4/260	1062,75	0,0776	13,73	10,6
Y	9.7/180	36.3/560	989,16	0,0052	3,55	0
Er	8.6/200	35.0/280	1067,51	0,0548	11,53	9,5
Ho	10.2/205	38.0/320	1065,18	0,0666	12,71	10,4

[1] M.A. Katkova, G.S. Zabrodina, E.V. Baranov, M.S. Muravyeva, E.A. Kluev, A.S. Shavyrin, G.Yu. Zhigulin and S. Yu. Ketkov, *Appl. Organomet. Chem.*, **2018**, 32, e4389.

[2] M.A. Katkova, G.S. Zabrodina, M.S. Muravyeva, A.S. Shavyrin, E.V. Baranov, A.A. Khrapichev and S.Yu. Ketkov, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2015**, 5202.

Acknowledgment - This work was performed within the framework of the Russian state assignment on the equipment of the Analytical Center of the G.A. Razuvaev Institute of Organometallic Chemistry, Russian Academy of Sciences.

e-mail: masha-muravyeva@mail.ru

CHELATE COPPER COMPLEXES ON THE SURFACE OF 5-NM NANODIAMONDS: SYNTHESIS AND CHARACTERISATION BY XPS AND EPR METHODS

E.V. Osipova^c, V.Yu. Osipov^a, I.E. Suvorkova^b, T. Tsuji^d, Y. Ishiguro^d, K. Takai^d

^a*Ioffe Institute, St.Petersburg, Russia*

^b*Saint Petersburg State University, St.Petersburg, Russia*

^c*State Institute of Technology, St.Petersburg, Russia*

^d*Hosei University, Tokyo, Japan*

The binding of copper cations to the surface of 5 nm particles of detonation diamond (DND) was first experimentally realized more than 15 years ago and subsequently studied in detail in a number of works [1, 2]. The main idea of the method is to use pairs of carboxyl groups on the surface of DND particles to fix doubly charged cations by ion exchange with protons of carboxyl groups.

Synthesis: the precursors were 1 wt% DND suspension (Adamas Nanotechnologies, Inc., US) with a negative zeta potential, and crystalline hydrate $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \times 3\text{H}_2\text{O}$. A diluted DND suspension and a 0.3 wt.% saline solution taken in a certain volume were mixed with vigorous stirring. The precipitation occurred with a preliminary change in the color of the suspension from black to gray. The product precipitated during the ion exchange reaction was filtered off and dried in a vacuum. The presence of copper cations in the chelate complexes was confirmed by electron paramagnetic resonance (EPR) by observing signals from Cu^{2+} ions in the $3d^9$ state and by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The paper analyzes the parameters of the EPR signal depending on the concentration of copper chelate complexes on the surface of DND particles. The main difficulty of the analysis is that the high-field part of the EPR signal from Cu^{2+} ions overlaps with the EPR signal of the DND and cannot be resolved against its background. XPS spectra of the copper level Cu2p were analyzed for two selected samples with the minimum (~1.4 wt.%) and maximum (~2.3 wt.%) copper contents. The maximum concentration corresponds to ca. 49 copper atoms on the surface of a particle consisting of ~11000 carbon atoms.

We found that only the EPR method is able to reliably and metrologically clearly detect the signal from Cu^{2+} ions, despite the strong overlap of the high-field part of the Cu^{2+} EPR signal (from the perpendicular component) with $g=2.0027$ EPR signal from the spins of dangling bonds in the crystal cores of DND particles. Other methods give an approximate estimate of the total number of copper atoms in different charge states, including the neutral one. A special technique for separating the EPR signals from Cu^{2+} and the diamond matrix is proposed, based on heuristic assumptions about the shape of the EPR signal of DND, caused by two types of paramagnetic centers of deep and shallow occurrence.

[1] I.D. Gridnev, V.Yu. Osipov, A.E. Aleksenskii, A.Y. Vul et al. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2014**, 87, 693-704.

[2] V.Yu. Osipov V.Yu., D.W. Boukhalov and K. Takai. *Mendeleev Commun.*, **2020**, 29, 452-454.

Acknowledgements - This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research (project No.18-29-19038 МК).

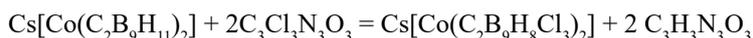
e-mail: katyaosipova@mail.ru

СПЕКТРОСКОПИЯ ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА НА ЯДРАХ ^{11}B В РЕАКЦИИ ХЛОРИРОВАНИЯ ЦЕЗИЕВОЙ СОЛИ БИС(ДИКАРБОЛЛИД) КОБАЛЬТА ТРИХЛОРИЗОЦИАНУРОВОЙ КИСЛОТОЙ (ТХИЦК)

В. Пасько, И. Пасько, П. Белов, П. Стороженко, М. Кузнецова

Государственный ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений, Москва, Россия

Хлорпроизводные бис(дикарболлид) кобальта (БДК) доказали свою эффективность в экстракции радионуклидов ^{137}Cs и ^{90}Sr [1,2]. Их получение является одной из задач современной промышленности. Спектроскопическое изучение процесса хлорирования, который мы ранее разработали [3], стало важным шагом в нашем исследовании по нескольким причинам. Во-первых, это должно было помочь определить наилучшие условия проведения процесса (температурный режим, введение реагентов в реакционную массу). Во-вторых, оно дало бы ответ на вопрос какие продукты получаются в результате реакции и с какой скоростью образуется тот или иной продукт. Распределение электронной плотности в молекуле БДК предполагало замену атомов водорода в первую очередь у 8 (8'), 9 (9'), 12 (12'), затем 10 (10'), 4 (4'), 7 (7'), 5 (5'), 11 (11') атомов бора [4]. Предполагаемое уравнение реакции выглядит следующим образом:



Реакция проводилась с использованием стандартного лабораторного оборудования. В раствор цезиевой соли БДК (10 ммоль) в уксусной кислоте прикапывается раствор ТХИЦК (30 ммоль) в уксусной кислоте из капельной воронки. Через определённые временные отрезки отбирались пробы реакционной массы и исследовались методом ЯМР на ядрах ^{11}B на Фурье-спектрометре AM-360 фирмы Bruker с рабочей частотой на протонах 360.13 МГц. В результате чего было выявлено, что введение двух атомов хлора в БДК (у атомов В8 и В8') не требует дополнительного нагрева вследствие экзотермичности реакции, однако, дальнейший ввод атомов хлора в молекулу БДК возможен только при нагревании. На следующей стадии на спектре появились пики, указывающие на введение третьего и четвёртого атома хлора (В9, В9'), затем пятого и шестого (В12, В12'). При дополнительном введении ТХИЦК на спектре появился пик борной кислоты, что свидетельствовало о постепенном разрушении комплекса. Все полученные спектры согласуются с литературными данными [5]. В итоговом растворе получается смесь из пяти- (20-25%) и шестихлорпроизводного БДК (75-80%).

- [1] Herbst R. S., Law J. D., Todd T. A., *Separation Science and Technology*, **2002**, 37, 1807–1831.
[2] Law J. D., Herbst R. S., Todd T. A., *Solvent Extraction and Ion Exchange*, **2001**, 19, 23–36.
[3] Pasko V.I., Andreeva I.A., *ASTICS*, **2020**, 155.
[4] Bühl M., Hnyk D., Macháček J., *Chem. Eur. J.*, **2005**, 11, 4109–4120.
[5] Matel L., Macasek F., Rajec P., *Polyhedron*, **1982**, 1(6), 511-519.

E-mail: vladimir-i-pasko@mail.ru

STRUCTURAL REARRANGEMENTS OF THE FLEXIBLE METAL-ORGANIC FRAMEWORKS STUDIED BY EPR SPECTROSCOPY

A. Poryvaev^a, D. Polyukhov^a, P. Demakov^b, D. Dybtsev^b, M. Fedin^a

^a *International Tomography Center SB RAS, Novosibirsk, Russia*

^b *Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry SB RAS, Novosibirsk, Russia*

Metal-Organic Frameworks (MOFs) are porous crystalline materials, which are constructed by the coordination of metal ions or clusters with organic bridging ligands. The field of MOFs is attracted enormous interest of the scientific community and industry. Such attention is due to the MOFs high structural and functional adjustability that makes them suitable in applications such as gas storage and separation, catalysis and chemical sensing.

Electron paramagnetic resonance is a spectroscopic technique for studying systems having unpaired electrons. The method was successfully applied for study processes in MOFs. For instance, EPR spectroscopy enabled investigation of photocatalysis in MOFs occurring due to electron transfer inside the framework, structural transitions driven by temperature or pressure in flexible MOFs using spin probe detection, determination of parameters relevant for quantum computing, and magnetic properties of these systems. However, despite the extensive range of applications, EPR has not yet become a regular tool for studying MOFs, partly because of the difficulties arising during preparation of samples with EPR-active species in the structure.

In this work we incorporated paramagnetic species in the MOFs for the following EPR study using two different approaches. First way is an incorporation of the nitroxyl radicals into the framework cavities during the synthesis. The approach can be useful for investigation of structural flexibility and diffusion of the guest molecules. Another way is incorporation of paramagnetic sites in the MOF structure during the synthesis, e.g. by designing mixed-metal MOFs. In particular, incorporation of paramagnetic sites into the framework knots allows one to study isomorphous substitution processes and characterization of the structural rearrangements.

The approach for incorporation of nitroxides inside ZIF-8 developed by us is rather general. Using such radicals as probes inside ZIF-8 allowed us to study in depth the effective stabilization of the ZIF-8 structure by guest molecules during pressurization. For instance, we observe significantly different EPR spectra for samples before and after pressurization.

The second approach – doping of paramagnetic ions into originally diamagnetic framework – was used for investigation of [Zn₂(1,4-cdc)₂(dabco)] that demonstrates unique structural flexibility under guest sorption. Structural flexibility of this MOF was successfully studied by pulse EPR spectroscopy.

Acknowledgements: We thank RFBR (№18-29-04013) for financial support.

e-mail: poryvaev@tomo.nsc.ru

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ И ИОННОЙ ПОДВИЖНОСТИ В ФОСФАТОФТОРИДНЫХ КОМПЛЕКСАХ СУРЬМЫ(III) $\text{NaSbF}(\text{PO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{RbSbF}(\text{PO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ И $\text{NH}_4\text{SbF}(\text{PO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ МЕТОДОМ ЯМР И ЯМР ВМУ ^{19}F , ^{31}P И ^1H

А. Слободюк, Н. Макаренко, М. Полянцев, В. Кавун, Л. Земнухова

Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток, Россия.

Многие из фтористых соединений сурьмы(III) являются твердыми электролитами с проводимостью по ионам фтора [1]. Ионная подвижность в соединениях сурьмы со смешанными лигандами, таких, как фосфатофториды, практически не исследовалась. В работе [2] описаны получение, первичная характеристика и результаты ЯКР-исследования семи фосфатофторидов сурьмы(III) – $\text{NaSbFPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, KSbFPO_4 , $\text{RbSbFPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, CsSbFPO_4 , $(\text{CN}_2\text{H}_6)\text{SbFPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Rb}_2\text{Sb}_2\text{F}_6(\text{HPO}_4)$, $\text{CsSbF}_3(\text{H}_2\text{PO}_4)$. На основании данных ЯКР сделано заключение об увеличении координационного числа атома сурьмы(III) в рассмотренных соединениях по сравнению с SbF_3 и SbPO_4 . Кроме структуры $\text{CsSbF}_3\text{H}_2\text{PO}_4$, определенной в [2], известно строение лишь нескольких соединений указанного класса – $\text{NaSbFPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_4\text{SbFPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{KSbF}_2\text{HPO}_4$.

Значительные магнитный и квадрупольный моменты ядер изотопов ^{121}Sb и ^{123}Sb в большинстве случаев не позволяют использовать метод вращения под магическим углом (ВМУ) для получения спектра ЯМР ^{19}F высокого разрешения фторидов сурьмы. Вместе с тем, особенность кристаллохимии этих соединений, заключающаяся в широком разбросе длин связей, зачастую реализующихся для одного координационного полиэдра, должна отражаться и в разнообразии и информативности их ЯМР спектроскопии. Магнитное «разбавление» фтора в окружении атома сурьмы атомами кислорода фосфат(сульфат [3])-иона приводит к уменьшению диполь-дипольных взаимодействий между ядрами фтора, повышая информативность спектра.

В настоящей работе синтезированы из водных растворов гидраты фосфатофторидов сурьмы $\text{NaSbF}(\text{PO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{RbSbF}(\text{PO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{NH}_4\text{SbF}(\text{PO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$. Соединения были исследованы методом статического ЯМР ^{19}F , ^1H , ^{31}P в диапазоне температур 150-350 К и ЯМР ВМУ. Установлено, что ионные движения в соединениях ограничены диффузией небольшой части протонов в солях натрия и рубидия и реориентациями ионов аммония в соответствующей соли. Спектры ЯМР ВМУ ^{19}F исследованных соединений сходны между собой и содержат от 3 до 6 сигналов, расположенных в промежутке от -49 до -73 м.д. для соединения аммония и от -83 до -100 м.д. для соединения натрия. В спектрах ЯМР ВМУ ^1H соединений Na и Rb можно выделить сигналы от молекул воды и достаточно интенсивные примесные сигналы от кислых фосфатных групп. О присутствии таких групп в составе указанных соединений свидетельствует также наличие центрального сигнала в статических спектрах ЯМР ^1H при температуре 150 - 220 К.

[1] В.Я. Кавун, В.И. Сергиенко, Диффузионная подвижность и ионный транспорт в кристаллических и аморфных фторидах элементов IV группы и сурьмы(III). Владивосток: Дальнаука, 2004.

[2] Р.Л. Давидович, Л.А. Земнухова, Г.А. Федорищева, Т.А. Кайдалова, С.Б. Иванов, *Координационная химия*, 1990, 16, №2, 177-184.

[3] В.Я. Кавун, Л.А. Земнухова, М.М. Полянцев, *Журн. структур. хим.*, 2018, 59, № 1, 54–58.

e-mail: ampy@ich.dvo.ru

CONFORMATIONAL AND AGGREGATIONAL BEHAVIOR OF SODIUM N-LAUROYL SARCOSINATE IN AQUEOUS SOLUTIONS BY NMR OF ^1H AND ^{13}C NUCLEI

V.I. Chizhik^a, M.V. Popova^b, V.V. Vasinovich^a, and A.V. Ievlev^a

^a*Saint-Petersburg State University, Saint Petersburg, Russian Federation*

^b*Konstatinov Institute of Nuclear Physics of the NRC "Kurchatov Institute",
Gatchina, 188300 Russian Federation*

Surfactants belong to actual chemical products, which are consumed in a large amount and find numerous applications in various areas. Amino-acid based surfactants attract an increasing interest, mainly because of their environmentally friendly properties. Among them one of the most commonly used is sodium N-lauroyl sarcosinate (SLS).

To investigate the chemical and physical properties of surfactant solutions, a great number of experimental and theoretical methods have been used. Among them a special place can be assigned to nuclear magnetic resonance methods (used in the present study): NMR spectroscopy, NMR relaxometry, NMR diffusometry. Despite numerous studies of the properties of SLS in various systems, there are currently many questions that require clarification, in particular it concerns the value of the critical micelle concentration (CMC), conformational transitions in solutions and mixtures, local mobility of individual segments of amphiphilic molecules, etc.

From the NMR spectra it was possible to estimate the time scale of the internal reorientations of the COO-group at the room temperature: 3÷5 ms. There is a relatively fast exchange of the SLS molecules between the monomer and micellar states: the exchange time is much less than 1 ms. Modern NMR spectrometers allow the measurements of relaxation rates for resolved spectral lines belonging to different molecular groups and, therefore, the investigation the local molecular mobility. For example, it was possible to obtain for the set of CH_2 groups the correlation time of $\tau_c \sim 10^{-10}$ s. Using the NMR method with a pulsed magnetic field gradient, the self-diffusion coefficients of surfactant molecules in the monomeric and micellar states were measured. The obtained data allowed us to refine the CMC values and develop a new method for estimating the decrease in the concentration of monomers with the increase in the total concentration of surfactants.

In practical applications the surfactant mixtures are often used because surfactants in mixtures exhibit new properties. In particular, mixtures of cationic and anionic surfactants are of interest for research. In the present study, in addition to SLS the dodecyltrimethylammonium bromide (DTAB) was chosen as the starting point. Data indicating the formation of mixed micelles in SLS+DTAB systems have been obtained. As a hypothesis, we suggest the electrostatic binding of molecules in the SLS+DTAB systems, which manifests itself in the broadening of the spectral lines for certain concentration regions. The spin-lattice relaxation times of ^1H and ^{13}C nuclei have been measured. Based on the relaxation of ^{13}C , the reorientation times of the molecules are calculated.

Acknowledgements: All NMR measurements were performed at the Research park of St. Petersburg State University, «Center for Magnetic Resonance».

e-mail: v.chizhik@spbu.ru

