



***Научная конференция  
«Развитие металлоорганической и  
координационной химии в XXI веке»***

*Посвящается 35-летию ФГБУН ИМХ РАН*

**Тезисы докладов**

22-23 ноября 2023

# Организационный комитет

## **Председатель конференции**

**Академик РАН И.Л. Федюшкин** (ИМХ РАН, Нижний Новгород)

## **Секретарь конференции**

**К.х.н. О.Ю. Трофимова** (ИМХ РАН, Нижний Новгород)

## **Организационный комитет**

**Чл.-корр. РАН А.А. Трифонов** (ИМХ РАН, Нижний Новгород)

**Проф. РАН д.х.н. А.В. Пискунов** (ИМХ РАН, Нижний Новгород)

**Проф. РАН д.х.н. А.А. Скатова** (ИМХ РАН, Нижний Новгород)

**Проф. РАН д.х.н. Г.К. Фукин** (ИМХ РАН, Нижний Новгород)

**Д.х.н. С.Ю. Кетков** (ИМХ РАН, Нижний Новгород)

**Чл.-корр. РАН А.Ю. Фёдоров** (ННГУ, Нижний Новгород)

**К.х.н. К.Г. Шальнова** (ИМХ РАН, Нижний Новгород)

## Оглавление

КАРБОНИЛСОДЕРЖАЩИЕ ФОТОИНИЦИАТОРЫ В ОДНО- И ДВУХФОТОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОЛИГОЭФИР(МЕТ)АКРИЛАТОВ.....	6
НОВЫЕ СОЕДИНЕНИЯ СО СВЯЗЬЮ МЕТАЛЛ-МЕТАЛЛ НА ОСНОВЕ НЕСИММЕТРИЧНОГО АЦЕНАФТЕН-1,2-ДИИМИНА .....	7
КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ ЕВРОПИЯ И ИТТЕРБИЯ С АЦЕНАФТЕН-1,2-ДИИМИНОВЫМ ЛИГАНДОМ .....	8
ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ КАТЕХОЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ОЛОВА(IV) НА ОСНОВЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ИНВАРИОМОВ .....	9
ГИДРИДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ YB(II), SA(II), СТАБИЛИЗИРОВАННЫЕ ОБЪЕМНЫМ КАРБАЗОЛЬНЫМ ЛИГАНДОМ: СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ В ДЕАРОМАТИЗАЦИИ ГЕТЕРОЦИКЛОВ .....	10
ЭЛЕКТРОФИЛЬНЫЙ КАТАЛИЗ ОРГАНИЧЕСКИМИ КИСЛОТАМИ ЛЬЮИСА .....	11
ПЯТИКООРДИНАЦИОННЫЕ БИС-ДИОКСОЛЕНОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ КОБАЛЬТА .....	12
КОМПЛЕКСЫ ЖЕЛЕЗА НА ОСНОВЕ N-АРИЛ-9,10-ФЕНАНТРЕНХИНОНИМИНОВ.....	13
3a,6a-ДИАЗА-1,4-ДИФОСФАПЕНТАЛЕНЬ: НОВЫЙ КЛАСС ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИХ $\pi$ -ДОНОРОВ .....	14
СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ ДИМЕРНОГО КОМПЛЕКСА ЛАНТАНА $\{[Bu'_2-C_6H_2-(NCH_2CMe_2CH_2NCH)-C_6H_2-Bu'_2O_2]_2LaCl\}$ .....	15
ПРИМЕНЕНИЕ КООПЕРАТИВНОГО ЛИГАНДА DPP-BIAN В КОМПЛЕКСАХ ЭЛЕМЕНТОВ 1, 2, 13 И 14 ГРУППЫ И ЛАНТАНОИДОВ .....	16
О СТРОЕНИИ И ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВАХ ИМИДОВ $(ArNE)_2$ .....	17
ДИ-ТРЕТ-АЛКИЛЗАМЕЩЕННЫЕ ПИРОКАТЕХИНЫ С ИМИДАЗОЛЬНЫМ ЗАМЕСТИТЕЛЕМ .....	18
МЕТАКРИЛАТСОДЕРЖАЩИЕ $\alpha, \alpha$ -БИС(АРИЛИДЕН)ЦИКЛОПЕНТАНОНЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В КОМПОЗИЦИЯХ ДЛЯ НАНОЛИТОГРАФИИ.....	19
ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ Nd(III)-Cu(II) 15-МЕТАЛЛАКРАУНЫ-5 КАК ПЕРСПЕКТИВНАЯ ПЛАТФОРМА ДЛЯ ПЕРЕНОСА БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ МОЛЕКУЛ.....	20
КОМПЛЕКСЫ SA(II) И Y(III) С [E,N',E]-ПИНЦЕНРЫМИ ЛИГАНДАМИ (E = O, S) НА ОСНОВЕ ОРТО-ДИЗАМЕЩЕННОГО ДИФЕНИЛАМИНА .....	21
КАТИОННЫЕ КОМПЛЕКСЫ 3a,6a-ДИАЗА-1,4-ДИФОСФАПЕНТАЛЕНОВ .....	22
НОВЫЕ ДИТОПНЫЕ МЯГКООСНОВНЫЕ ЛИНКЕРЫ НА ОСНОВЕ ТИАЗОЛЬНЫХ И ОКСАЗОЛЬНЫХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ ДЛЯ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ И КАРКАСНЫХ СТРУКТУР .....	23
МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ДИЗАЙН ПОЛИЯДЕРНЫХ МЕТАЛЛАМАКРОЦИКЛИЧЕСКИХ 12-МС-4 КОМПЛЕКСОВ .....	24
НОВЫЕ ОСОБЕННОСТИ ВЛИЯНИЯ ЗЕМЕСТИТЕЛЕЙ НА МОЛЕКУЛЯРНОЕ И ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ КОБАЛЬТОЦЕНА.....	25

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СПЕКТРОВ ЭПР В ИССЛЕДОВАНИИ ДИНАМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В КООРДИНАЦИОННОЙ СФЕРЕ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ .....	26
СМЕШАННО-ЛИГАНДНЫЕ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ ЦИНКА И КАДМИЯ .....	27
КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ С N-ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМИ Ga(I)-ФРАГМЕНТАМИ .....	28
РАЗВИТИЕ ФУНДАМЕНТАЛЬНОЙ ХИМИИ ФОСФОРА В ИМХ РАН: ОТ НОВЫХ ПЕРЕГРУППИРОВОК К НОВЫМ КЛАССАМ ФОС .....	29
ПРОСТРАНСТВЕННО-ЗАТРУДНЕННЫЕ <i>o</i> -БЕНЗОХИНЫ С ЦИКЛОГЕКСИЛЬНЫМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ. СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ, СВОЙСТВА .....	30
ГЕТЕРОБИМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ БЕНЗГИДРИЛЬНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ЩЕЛОЧНЫХ И ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ В КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ ГИДРОАМИНИРОВАНИЯ И МИГРАЦИИ ДВОЙНОЙ СВЯЗИ .....	31
РАЗНООБРАЗИЕ РЕАКЦИЙ ПРИСОЕДИНЕНИЯ К СОПРЯЖЁННОЙ ЦИКЛИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ C <sub>2</sub> N <sub>2</sub> Si: .....	32
АЛКИЛЬНЫЕ КОМПЛЕКСЫ СКАНДИЯ С КАРБЕНОВЫМИ ЛИГАНДАМИ НА ОСНОВЕ ИМИДАЗО[1,5A]ПИРИДИНОВ .....	33
СВЯЗЫВАНИЕ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА АЦЕНАФТЕН-1,2-ДИИМИНОВЫМИ КОМПЛЕКСАМИ ТУЛИЯ, ЛАНТАНА И ДИСПРОЗИЯ .....	34
УСПЕХИ В ХИМИИ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ НА ОСНОВЕ МОНО-ИМИНОАЦЕНАФТЕНОВЫХ ЛИГАНДОВ .....	35
КОМПЛЕКСЫ РЕДКО- И ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ В КАТАЛИЗЕ РЕАКЦИЙ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОЙ ГИДРИФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ АЛКЕНОВ И АЛКИНОВ .....	36
ПОИСК МЕТОДОВ СИНТЕЗА ДИИМИНОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ДВУХВАЛЕНТНЫХ НЕОДИМА, ДИСПРОЗИЯ И ТУЛИЯ .....	37
СТРУКТУРНЫЕ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ ОСОБЕННОСТИ КАТЕХОЛАТОВ ЦИНКА И ГАЛЛИЯ НА ОСНОВЕ ПРОСТРАНСТВЕННО-ЗАТРУДНЕННЫХ <i>o</i> -ХИНОНОВ С ДИПИДИЛЬНЫМИ ЛИГАНДАМИ.....	38
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛАМАКРОЦИКЛОВ 3D-РЯДА НА ОСНОВЕ ДИ- <i>o</i> -ХИНОНА С РЕЗОРЦИНОВЫМ МОСТИКОМ .....	39
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ОКСИДА УГЛЕРОДА (IV), ФИКСИРОВАННОГО ГИДРИДОМ АЛЮМИНИЯ НА ОСНОВЕ АЦЕНАФТЕН-1,2-ДИИМИНА, С ДИМЕТИЛСУЛЬФИДБОРАНОМ И АММИАКОМ .....	40
ГЕТЕРОСПИНОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ Ni(II), Co(II) И Fe(II) НА ОСНОВЕ РЕДОКС-АКТИВНЫХ ДИИМИНОВЫХ ЛИГАНДОВ .....	41
3d И 3d-4f КАРБОКСИЛАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ С N-ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМИ КАРБЕНАМИ.....	42
НОВЫЕ СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ МОНОЯДЕРНЫХ КАРБОКСИЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПЛАТИНЫ(II) .....	43

ПЕРЕНОС ЗАРЯДА ЛИГАНД-ЛИГАНД В КОМПЛЕКСАХ МЕТАЛЛОВ НА ОСНОВЕ КАТЕХОЛАТНЫХ И ДИИМИНОВЫХ ЛИГАНДОВ.....	44
КОМПЛЕКСЫ ДВУХ- И ТРЕХВАЛЕНТНЫХ ЛАНТАНОИДОВ С ПЕРИЛЕНОМ .....	45
СТРОЕНИЕ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА AT-КОМПЛЕКСОВ ИТТЕРБИЯ С DPP-BIAN .....	46
ВЫСОКОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЙ 3D MOF С КУБИЧЕСКОЙ СТРУКТУРОЙ НА ОСНОВЕ ТЕТРАЦИАНИДОБОРАТНЫХ АНИОНОВ И КАТИОНОВ $\text{Eu}^{2+}$ .....	47
ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КОМПЛЕКСЫ С МЕТАЛЛООСТОВОМ $\{\text{Co}_2\text{Li}_2\}$ НА ОСНОВЕ АНИОНОВ МОНОКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА.....	48
ПРИМЕНЕНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ИНВАРИОМА ДЛЯ ОЦЕНКИ ПЕРЕНОСА ЗАРЯДА В СЭНДВИЧЕВЫХ СОЕДИНЕНИЯХ .....	49
КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ЦИНКА-КАЛЬЦИЯ С О-ДОНОРНЫМИ ЛИГАНДАМИ: СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ.....	50
ГЕТЕРОБИМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КОМПЛЕКСЫ КАЛЬЦИЯ И ИТТЕРБИЯ (Ca/K, Yb/K) В МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОМ ГИДРОАМИНИРОВАНИИ ДВОЙНЫХ СВЯЗЕЙ .....	51
КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ЩЕЛОЧНЫХ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ НА ОСНОВЕ НОВОГО ЦЕНТРОСИММЕТРИЧНОГО ХЛОРЗАМЕЩЕННОГО БИС(2-МЕРКАПТООКСАЗОЛА). СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ОСОБЕННОСТИ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ 52	
ПРЕВРАЩЕНИЯ ГЕТЕРОАЛЛЕНОВ НА ДИИМИНОВЫХ КОМПЛЕКСАХ ЦИНКА И АЛЮМИНИЯ.....	53
КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА НОВОГО ЦИКЛОМЕТАЛЛИРОВАННОГО АЦЕТАТНОГО КОМПЛЕКСА $\text{Pt}^{+2}$ С 2-ФЕНИЛПИРИДИНОМ.....	54
НОВЫЕ ПОДХОДЫ К СИНТЕЗУ ЦИКЛОМЕТАЛЛИРОВАННЫХ БИЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПАЛЛАДИЯ .....	55
СИНТЕЗ И АНТИРАДИКАЛЬНАЯ АКТИВНОСТЬ ПРОСТРАНСТВЕННО-ЭКРАНИРОВАННЫХ КАТЕХОЛФЕНОЛОВ .....	56
ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА СТРОЕНИЕ ГЕТЕРОЛЕПТИЧЕСКИХ МЕТАЛЛОГАНИЧЕСКИХ КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ С ЛИГАНДАМИ АНИЛАТНОГО ТИПА .....	57
pH-СЕНСОРЫ НА ОСНОВЕ ДИОКСОЛЕНОВЫХ ЛИГАНДОВ С ДИАЗААРИЛЬНЫМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ.....	58
СПИН-КРОССОВЕР В БИЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСАХ ЖЕЛЕЗА(III) НА ОСНОВЕ БИС(КАТЕХОЛАТНЫХ) МОСТИКОВЫХ ЛИГАНДОВ.....	59
МАГНИТНАЯ БИСТАБИЛЬНОСТЬ В МОНО- И БИЯДЕРНЫХ ДИОКСОЛЕНОВЫХ КОМПЛЕКСАХ КОБАЛЬТА С ПИРИДИЛЬНЫМИ ЛИГАНДАМИ.....	60
ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КАРБОКСИЛАТНЫЕ $\{\text{Zn}_2\text{Li}_2\}$ - И $\{\text{Zn}_2\text{Ca}\}$ -КОМПЛЕКСЫ С ДОПОЛНИТЕЛЬНЫМИ N-ДОНОРНЫМИ ЛИГАНДАМИ: СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ .....	61
РЕШЕНИЕ ПРОБЛЕМЫ ВЫСОКОЙ ОСТАТОЧНОЙ ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ НА АТОМЕ МЕТАЛЛА В КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЯХ .....	62

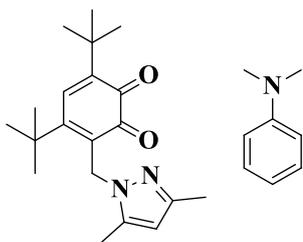
НОВЫЕ РЕДОКС-АКТИВНЫЕ БИС-ДИОКСОЛЕНЫ В САМОСБОРКЕ "КЛЕТКА"- ПОДОБНЫХ КОФАЦИАЛЬНЫХ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ.....	63
1,4-ДИАЗА-1,3-БУТАДИЕНОВЫЕ ЛИГАНДЫ КАК НЕОБЫЧНЫЕ ЛИНКЕРЫ ДЛЯ ПОСТРОЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ПОЛИМЕРОВ.....	64

## КАРБОНИЛСОДЕРЖАЩИЕ ФОТОИНИЦИАТОРЫ В ОДНО- И ДВУХФОТОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОЛИГОЭФИР(МЕТ)АКРИЛАТОВ

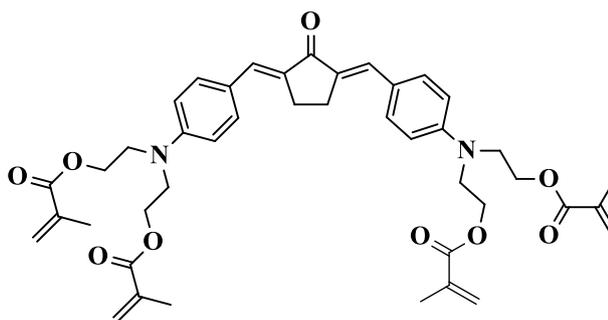
Арсеньев М. В., Жиганшина Э. Р., Чесноков С. А.

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

Карбонилсодержащие фотоинициаторы широко применяются в фотополимеризации. Спектральная чувствительность данных соединений в зависимости от строения изменяется от УФ- до ИК-диапазонов и определяет область их применения. Традиционно рассматривается однофотонная фотополимеризация с попыткой перейти к использованию для инициирования радикальных процессов длинноволнового излучения, однако последние десятилетия развивается также и двухфотонная фотополимеризация с применением лазерного ИК-излучения с целью получения композиций для создания 3D-нанообъектов произвольной формы в объеме композиции. В данном исследовании представлены исследования по данным направлениям, а именно в области получения полифункциональных фотоинициаторов хинонового ряда и производных бензилиденкетонных и их применение в условиях однофотонной [1] и двухфотонной полимеризации [2].



Однофотонная полимеризация  
Двухкомпонентная иницирующая система  
Чувствительность до **650 нм**  
Отверждение слоя композиции **>40 см**



Двухфотонная полимеризация (**800 нм**)  
Однокомпонентный инициатор  
Формирование линий **<70 нм**

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках научного проекта № 19-73-10173-П.

### Список литературы:

1. М. Р. Shurygina, М. Yu. Zakharina, М. А. Baten'kin, А. N. Konev, , А. S. Shavyrin, Е. А. Chelnokov, N. Yu. Shushunova, М. V. Arsenyev, S. A. Chesnokov, G. A. Abakumov // Eur. Polym. J., 2020, 127, 109573, doi:10.1016/j.eurpolymj.2020.109573.
2. E. R. Zhiganshina, M. V. Arsenyev, D. A. Chubich, D. A. Kolymagin, A. V. Pisarenko, D. S. Burkatovsky, E. V. Baranov, A. G. Vitukhnovsky, A. N. Lobanov, R. P. Matital, D. Ya. Aleynik, S. A. Chesnokov // Eur. Polym. J., 2022, 167, 110917 –doi.org:10.1016/j.eurpolymj.2021.110917.

e-mail: [mars@iomc.ras.ru](mailto:mars@iomc.ras.ru)

## НОВЫЕ СОЕДИНЕНИЯ СО СВЯЗЬЮ МЕТАЛЛ-МЕТАЛЛ НА ОСНОВЕ НЕСИММЕТРИЧНОГО АЦЕНАФТЕН-1,2-ДИИМИНА

Базанов А. А., Сковородко А. А.

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

В последние десятилетия неуклонно растет интерес к синтезу и характеристике низковалентных соединений элементов главных групп, что обусловлено общим вниманием к фундаментальным молекулярным процессам образования и разрыва связей металл–металл. Подобного рода исследования позволили получить не только ряд комплексов металлов 2 (Mg), 13 (Al, Ga, In) и 15 (Sb, Bi) групп, но и продемонстрировать их необычные химические свойства в отношении как органических, так и неорганических молекул [1].

Ранее была продемонстрирована способность dpp-bian (1,2-бис[(2,6-диизопропилфенил)имино]аценафтен) стабилизировать связи Al–Al и Ga–Ga с образованием соответствующих биметаллических производных – диалана [2] и дигаллана [3], обладающих уникальной реакционной способностью. В настоящей работе мы сообщаем о синтезе новых производных алюминия (1) и галлия (2), содержащих связь металл–металл (Схема 1), на основе пространственно-загруженного несимметричного бис(имино)аценафтена ( $\text{Ar}^{\text{mid}}\text{-bian}$ ).

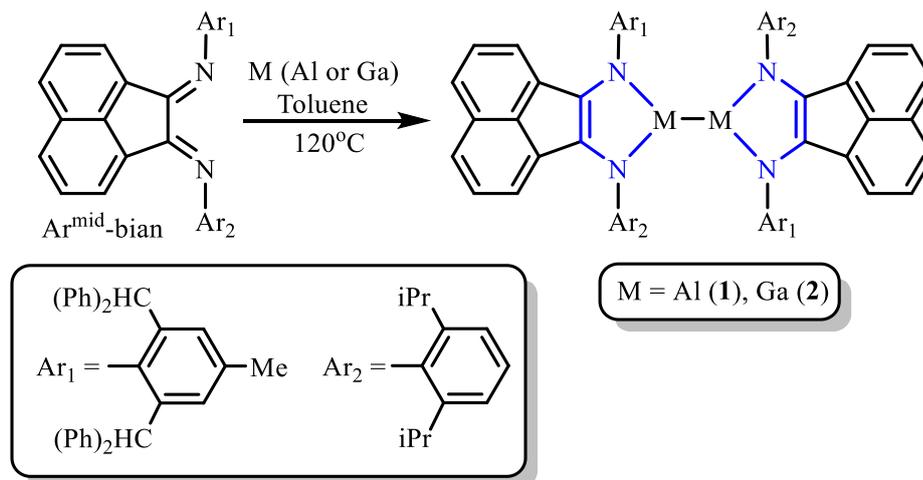


Схема 1. Синтез диалана (1) и дигаллана (2) на основе  $\text{Ar}^{\text{mid}}\text{-bian}$ .

### Список литературы:

1. T. Chu, G. I. Nikonov, *Chem.Rev.*, **2018**, *118*, 3608–3680.
2. I. L. Fedushkin, M. V. Moskalev et al, *Chem. Eur. J.*, **2012**, *18*, 11264–11276.
3. I L. Fedushkin, H. Schumann et al, *Chem. Eur. J.*, **2007**, *13*, 7050–7056.

**Благодарности:** Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

e-mail: [B.Andrey2010@yandex.ru](mailto:B.Andrey2010@yandex.ru)

## КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ ЕВРОПИЯ И ИТТЕРБИЯ С АЦЕНАФТЕН-1,2-ДИИМИНОВЫМ ЛИГАНДОМ

Базякина Н. Л., Кочина А. О., Федюшкин И. Л.

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

За последние годы металл-органические координационные полимеры (МОКП) привлекли к себе большое внимание не только из-за их огромного разнообразия топологий, но и из-за их потенциального применения в нелинейной оптике, магнетизме, хранении газов, ионном обмене, катализе и т.д. МОКП, содержащие ионы лантаноидов ( $\text{Ln}$ -МОКП), вызывают большой интерес за счет уникальности физико-химических свойств органических производных лантаноидов, которые обусловлены электронным строением  $f$ -элементов. Сочетание ионов лантаноидов и редокс-активных органических лигандов (мостиковых и терминальных) открывает перспективы получения инновационных материалов, например, изменяющихся при внешних воздействиях редокс-состояния их структурообразующих элементов и, как следствие, спектральные и магнитные характеристики.

В данной работе рассматриваются одномерные и двумерные МОКП европия и иттербия с редокс-активными лигандами: 1,2-бис[(2,6-диизопропилфенил)имино]аценафтенном (dpp-bian), 4,4'-бипиридином (4,4'-bipy) и феназином (phz), а так же не редокс-активным мостиковым лигандом 1,3-бис(4-пиридил)пропаном (bpp). Нами был синтезирован 1D-координационный полимер европия с двумя редокс-активными лигандами  $[(\text{dpp-bian})\text{Eu}(\text{bipy})(\text{THF})_2 \cdot 4(\text{thf})]_n$ , в котором мономерное звено полимера содержит три парамагнитных центра,  $(\text{dpp-bian})^{\cdot-}$  ( $S = 1/2$ ),  $(4,4'\text{-bipy})^{\cdot-}$  ( $S = 1/2$ ) и  $\text{Eu}^{2+}$  ( $S = 7/2$ ), при низкой температуре эти центры испытывают магнитное упорядочение. Исследования магнитных свойств в интервале температур от 300 до 2 К показало, что данное соединение является метамагнетиком – в слабых магнитных полях обладает свойствами антиферромагнетиков, а в сильных полях – свойствами ферромагнетиков [1]. Получен двумерный координационный полимер содержащий фрагменты  $[(\text{dpp-bian})\text{Yb}]$  с 1,3-бис(4-пиридил)пропаном, в роли мостиковых лигандов  $[(\text{dpp-bian})\text{Yb}(\text{bpp})_2 \cdot 3(\text{thf})]_n$ . В случае использования феназина в реакции с  $[(\text{dpp-bian})\text{Yb}(\text{dme})]$  получается не координационный полимер, а димерный комплекс  $[(\text{dpp-bian})\text{Yb}(\text{dme})]_2[\mu\text{-}\eta^3:\eta^3\text{-phz}]$  в котором два иттербиевых центра связаны между собой феназиновым мостиком. Реакция  $[(\text{dpp-bian})\text{YbI}(\text{dme})]_2$  с 1,3-ди(4-пиридил)пропаном в тетрагидрофуране приводит к образованию 1D координационного полимера  $[\text{YbI}_2(\text{bpp})_2 \cdot 2(\text{thf})]_n$ . К сожалению, в этой реакции редокс-активный dpp-bian был заменен на bpp.

[1] Н. Л. Базякина, М. В. Москалев, Р. В. Румянцев, А. С. Богомяков, В. И. Овчаренко, Н. Н. Смирнова, А. В. Маркин, И. Л. Федюшкин, Известия Академии наук. Серия химическая, 2023, том 72, № 2, стр. 507-517.

**Благодарности:** — Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 19-13-00336-П).

**e-mail:** [nb@iomc.ras.ru](mailto:nb@iomc.ras.ru)

## ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ КАТЕХОЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ОЛОВА(IV) НА ОСНОВЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ИНВАРИОМОВ

Баранов Е. В., Фукин Г. К., Барышникова С. В.

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

Экспериментально-теоретический подход с использованием кристаллического инвариома для исследования топологии распределения электронной плотности (РЭП) в структурах металлоорганических соединений (МОС) позволяет адекватно воспроизвести топологию экспериментального РЭП и энергию межмолекулярных взаимодействий в кристалле [1, 2]. С помощью кристаллического инвариома – асферического рассеивающего фактора независимой области ячейки – изучена экспериментально-теоретическая топология РЭП в катехолатных комплексах олова  $\text{RCatSnCl}_2 \cdot 2\text{THF}$ , где Cat- катехолатный лиганд, R – заместители Cat-лиганда: 3,6-Су (циклогексил) (**1**) и 4-*tret*-Ос (*trem*-октил) (**2**). Полученное нами молекулярное строение комплексов **1** и **2** представлено на Рис. 1.

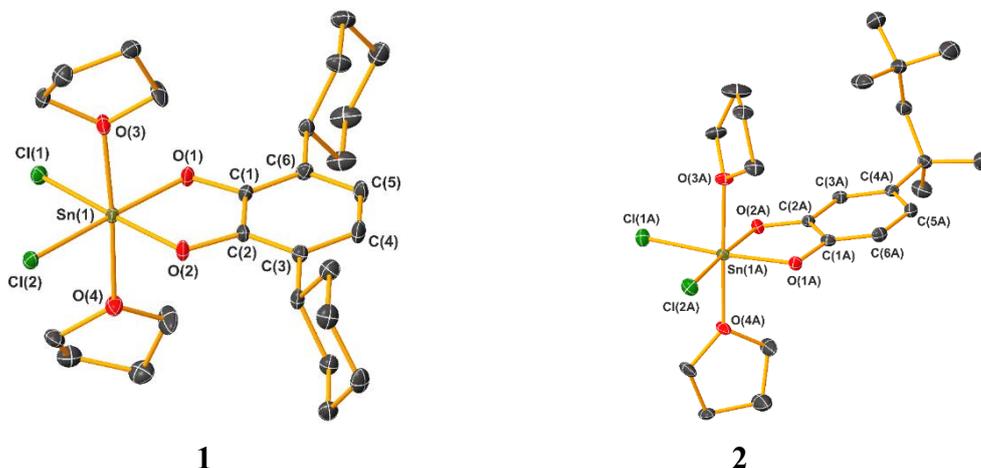


Рис. 1.

Согласно теории Р. Бейдера [3], все взаимодействия в координационной сфере атома олова в **1** и **2** являются промежуточными ( $\nabla^2\rho(\mathbf{r}) > 0, h_e(\mathbf{r}) < 0$ , ковалентная полярная связь), что согласуется с распределением зарядов атома олова и его заместителей. Подобная ситуация имеет место в катехолатных и амидофенолятных комплексах  $\text{Sb(V)}$  [4, 5]. Полный заряд на Cat-лиганде в **1** составляет  $-0.68e$ , что меньше аналогичной величины в **2** ( $-0.76e$ ). Заряды Cat-лигандов коррелируют с электрохимическими потенциалами окисления комплексов **1** и **2** (1.24 и 1.21 В соответственно). Полученные данные подтверждают корректность применения кристаллических инвариомов и являются заделом для исследования топологии РЭП в серии новых МОС и установления в них корреляции «строение-свойство»

1. G. K. Fukin, A. V. Cherkasov, Mend. Commun., 2021, 31, 182.
2. T. S. Pochekutova, G. K. Fukin, E. V. Baranov *et al.*, Inorg. Chim. Acta, 2022, 531.
3. R. F. W. Bader, Atoms in Molecules – A Quantum Theory, OUP, Oxford, 1990.
4. G. K. Fukin, E. V. Baranov, C. Jelsch, *et al.*, J. Phys. Chem. A, 2011, 115, 8271.
5. Г. К. Фукин, М. А. Самсонов, Е. В. Баранов *et al.*, Изв. АН. Сер. хим., 2016, 1, 54.

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке фонда РФФ (грант № 21-13-00336).

**e-mail:** [bar@iomc.ras.ru](mailto:bar@iomc.ras.ru)

## ГИДРИДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ Yb(II), Ca(II), СТАБИЛИЗИРОВАННЫЕ ОБЪЕМНЫМ КАРБАЗОЛЬНЫМ ЛИГАНДОМ: СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ В ДЕАРОМАТИЗАЦИИ ГЕТЕРОЦИКЛОВ

Богачев М. А.<sup>а</sup>, Селихов А. Н.<sup>а</sup>, Трифонов А. А.<sup>а,б</sup>

<sup>а</sup>Институт металлоорганической химии им. Г. А. Разуваева РАН, Нижний Новгород

<sup>б</sup>Институт элементорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва

Гидридные комплексы "тяжелых" щелочноземельных металлов и двухвалентных лантаноидов представляют собой уникальные объекты исследования ввиду их высокой реакционной способности, обусловленной наличием высоко-поляризованных связей М-Н. Карбазольная платформа кажется многообещающей для синтеза гидридных комплексов за счет некоторых ее свойств, таких как донорный характер аниона, отсутствие путей для внутримолекулярной СН-активации, легкое модулирование стерических свойств лиганда методами молекулярного дизайна, монодентатность и как следствие – возможность создания низкокоординационных гидридов.

В данной работе было синтезировано 4 объемных карбазола, различающихся стерико-электронными свойствами (*t*Bu)<sub>2</sub>CarbHPh<sub>2</sub>, (*t*Bu)<sub>2</sub>CarbHAr<sub>2</sub> (Ar = **a** 3,5-*t*Bu<sub>2</sub>Ph, **b** 1,3,5-*i*Pr<sub>3</sub>Ph, **c** 1,3,5-Cu<sub>3</sub>Ph). На базе (*t*Bu)<sub>2</sub>CarbHAr<sub>2</sub> (Ar = **a** 3,5-*t*Bu<sub>2</sub>Ph) синтезированы гидридные комплексы Yb(II) и Ca(II) [((*t*Bu)<sub>2</sub>CarbAr<sub>2</sub>)MН]<sub>2</sub> (**1**, **2**, рис. 1). Установлено, что в кристаллической форме комплексы **1** и **2** имеют димерное строение с мостиковыми гидрид-ионами, ионы металлов имеют псевдо-тетраэдрическое окружение, насыщение координационной сферы металлов достигается за счет межмолекулярной координации молекулы толуола на металл, который выступает средой проведения реакции. Это первый пример координационно-ненасыщенных гидридов иттербия и кальция.

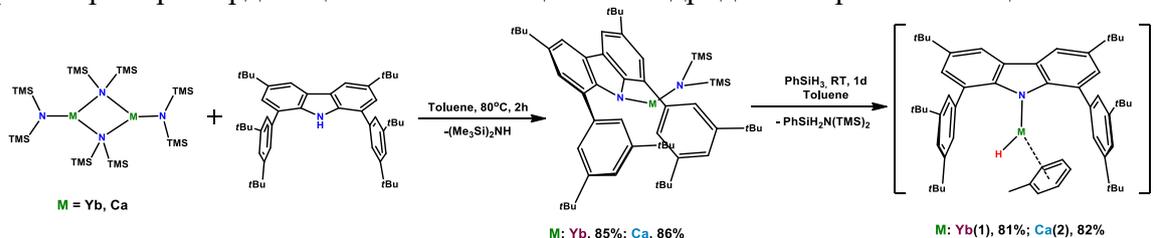


Рис.1. Синтез гидридных комплексов Yb(II) и Ca(II).

В реакциях каталитической деароматизации были исследованы взаимодействия гетероциклических субстратов с PhSiH<sub>3</sub> в присутствии 2 мольных % гидридных комплексов **1** и **2**. Аннелированные гетероциклы легко дают продукты присоединения силана по положениям 1,2- гетероцикла при комнатной температуре в течение 24 часов, либо при 60°C в течение 2 часов. При увеличении температуры до 90°C наблюдается обратный процесс восстановления ароматичности пиридинового кольца с элиминированием исходного PhSiH<sub>3</sub>.

**Благодарности:** работа выполнена при поддержке гранта РФФ № 23-73-10148

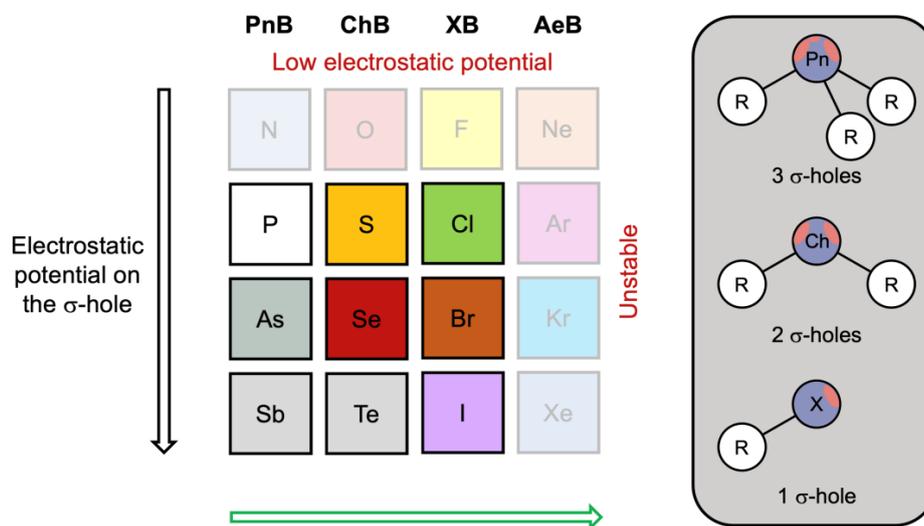
**e-mail:** [mbogachev2000@gmail.com](mailto:mbogachev2000@gmail.com)

## ЭЛЕКТРОФИЛЬНЫЙ КАТАЛИЗ ОРГАНИЧЕСКИМИ КИСЛОТАМИ ЛЬЮИСА

Болотин Д. С.

Институт химии, СПбГУ, Санкт-Петербург

Органокатализ является привлекательной альтернативой металлокомплексному катализу, вследствие существенного меньшего пагубного воздействия на окружающую среду и низкой чувствительности органокатализаторов по отношению к кислороду воздуха и влаге. Одним из направлений развития области электрофильного органокатализа является создание аналогов металлокомплексных катализаторов, имеющих в качестве центрального атома неметалл с кинетически лабильной координационной вакансией. Такие катализаторы сочетают в себе высокую активирующую способность, экологичность и высокую стабильность по отношению к кислороду и воде.



В докладе будут обсуждаться последние экспериментальные данные о кинетике реакций в присутствии катионных халькогенорганических и галогенорганических соединений, производных ксенона, а также результаты квантово-химических расчётов, раскрывающих суть наблюдаемых каталитических эффектов. Отдельное внимание будет уделено созданию тандемных каталитических систем с участием нового типа органокатализаторов.

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 23-73-10003) и СПбГУ (грант № 101746143).

e-mail: [d.s.bolotin@spbu.ru](mailto:d.s.bolotin@spbu.ru)



## КОМПЛЕКСЫ ЖЕЛЕЗА НА ОСНОВЕ N-АРИЛ-9,10-ФЕНАНТРЕНХИНОНИМИНОВ

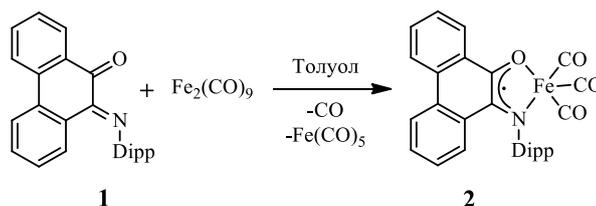
Галиуллина Д. Р.

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,  
Нижний Новгород

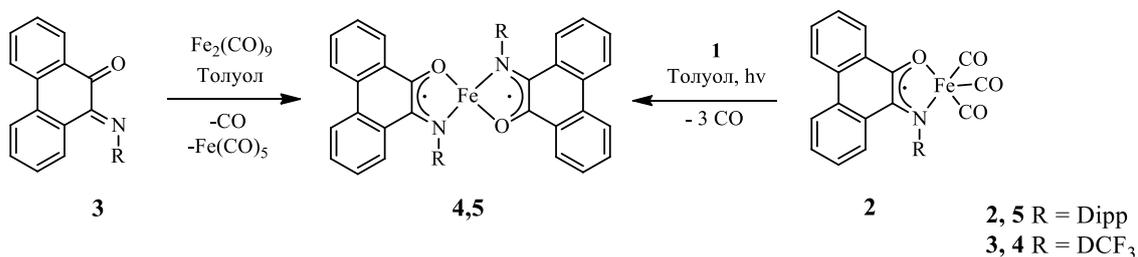
Комплексы переходных металлов с хинониминами, способными выступать как электронные резервуары, представляют интерес в качестве катализаторов полимеризации [1] и различных органических реакций [2]. Комплексы таких лигандов способствуют гомолитическому расщеплению C–S и/или C–C –связей, активации и расщеплению связей S–S/Se–Se [3, 4].

Целью данной работы было получение комплексов железа на основе замещённых 9,10-фенантрениминхинонов (PQI). Для этого были выбраны фенантрениминхиноны с заместителями различными по стерическим и электроноакцепторным свойствам: 2,6-ди-*изо*-пропилфенил (Dipp)- самый стерически загруженный; 3,5-бис(трифторметил)фенил (DCF<sub>3</sub>) - самый электроноакцепторный, но обладающий малой стерической загруженностью.

Взаимодействие Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub> со стерически загруженным хинониминим приводит к образованию диамагнитного комплекса трикарбонила железа(I) с анион-радикальной формой лиганда.



В реакции с акцепторным хинониминим образуется только бислигандный комплекс. Несмотря на то, что реакция с DippPQI приводит к образованию комплекса 3, дальнейшее его облучение видимым светом, с добавлением одного эквивалента лиганда, приводит также к образованию бислигандного комплекса железа. ИК спектры этих соединений аналогичны, в них присутствуют полосы, характерные для комплексов с анион-радикальной формой лиганда.



1. Li, Y.-G., et al. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2008. **287**(1-2): p. 57-64.
2. Rodriguez-Argüelles, M.C., et al. Journal of inorganic biochemistry, 1997. **66**(1): p. 7-17.
3. Sarkar, P., et al. Chemical Communications, 2016. **52**(70): p. 10613-10616.
4. Paul, G.C., S. Ghorai, and C. Mukherjee. Chemical Communications, 2017. **53**(57): p. 8022-8025.

e-mail: [11dinarka1148@mail.ru](mailto:11dinarka1148@mail.ru)

## За,6а-ДИАЗА-1,4-ДИФОСФАПЕНТАЛЕНЫ: НОВЫЙ КЛАСС ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИХ $\pi$ -ДОНОРОВ

Гришин М. Д., Золотарева Н. В., Корнев А. Н.

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

Диазидифосфепенталены (ДДП) – это молодой класс фосфорорганических гетероциклов (рис.1), демонстрирующих высокую  $\pi$ -донорную способность, вызванную особенностями электронного строения. В отличие от родственных азафосфолов и диазафосфолов они обладают высокой энергией ВЗМО [1].

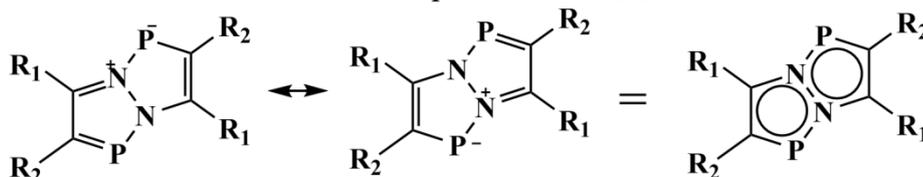


Рис.1. Общая структура ДДП

Высокая  $\pi$ -донорная способность ДДП подтверждается данными ЦВА, их потенциалы окисления лежат в интервале 0.1-0.5 В (отн. Ag/AgCl). Благодаря этому ДДП вступают в реакции с акцепторами, в частности, с тетрацианобензолом (ТЦНБ). Это позволяет получать комплексы с переносами заряда (КПЗ). Полученные комплексы обладают строго определенной стехиометрией, не зависящей от концентраций исходных соединений [2]. В данной работе обсуждается синтез новых ДДП, содержащих как ароматические, так и алифатические заместители (I-V) в периферическом окружении, их структурные и электронные свойства, а также особенности строения комплексов с 1,2,4,5 – тетрацианобензолом (рис. 2).

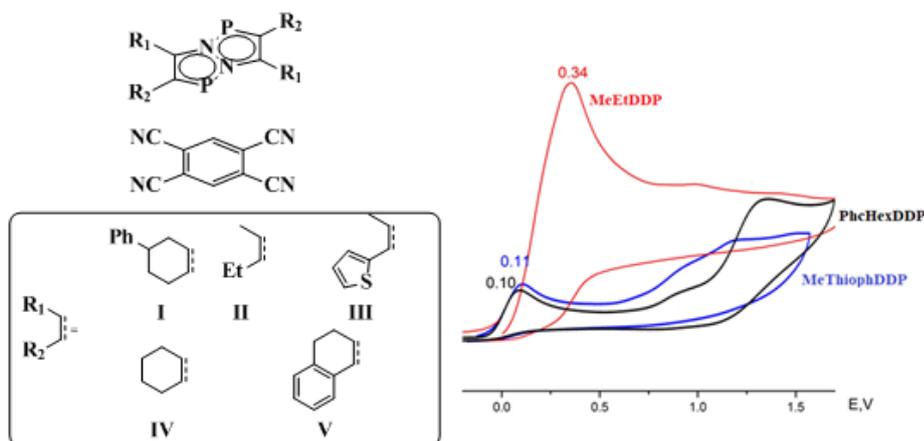


Рис. 2. Слева - перечень полученных КПЗ диазидифосфепенталенов с тетрацианобензолом. Справа - ЦВА 0.5 mM ДДП (черный – I, красный – II, синий – III) в ДМФА, 0.1 M Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>,  $\nu$  = 100 mV/s, электрод сравнения Ag/AgCl.

1. Панова Ю. С. и др. //Известия АН. Серия химическая. – 2021. – Т. 70. – С. 1973-1986
2. Zolotareva N. et al. //ChemPlusChem. – 2023. – Т. 88. – №. 2. – С. e202200438.

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 19-13-00400-П).

**e-mail:** [motvic1999@mail.ru](mailto:motvic1999@mail.ru)

## СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ ДИМЕРНОГО КОМПЛЕКСА ЛАНТАНА {[Bu<sup>t</sup><sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>-(NCH<sub>2</sub>CMe<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NCH)-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>-Bu<sup>t</sup><sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>2</sub>LaCl}

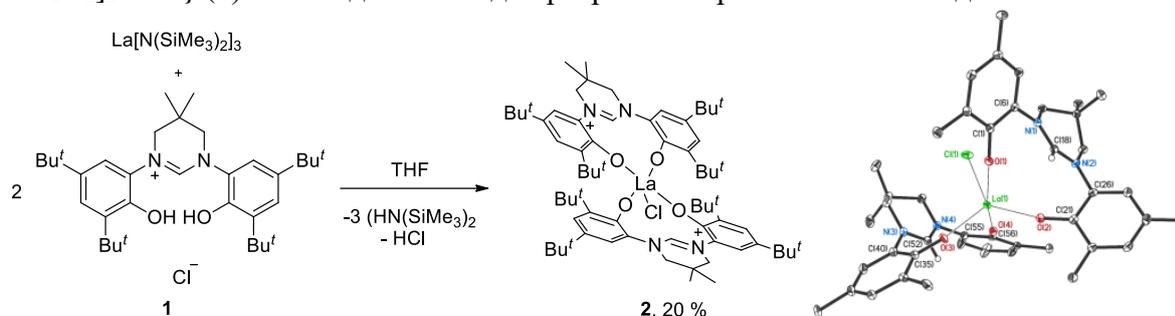
Гурина Г. А.<sup>а</sup>, Трифионов А. А.<sup>а,б</sup>

<sup>а</sup>Институт металлоорганической химии им. Г. А. Разуваева РАН, Нижний Новгород

<sup>б</sup>Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, Москва

Обнаружено, что реакция La[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub> с хлоридом 1,3-бис(3,5-ди-трет-бутил-2-гидроксифенил)-5,5-диметил-3,4,5,6-тетрагидропиримидиния (**1**) протекает в мольном соотношении 1:2 и приводит к образованию тетра(фенолят)хлоридного комплекса лантана {[Bu<sup>t</sup><sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>-(NCH<sub>2</sub>CMe<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NCH)-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>-Bu<sup>t</sup><sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>2</sub>LaCl} (**2**).

Реакция **1** с La[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub> проводилась в тетрагидрофуране при комнатной температуре (12 ч). После удаления растворителя и летучих продуктов реакции в вакууме и перекристаллизации твердых остатков из смеси ТГФ/гексан (1:4) тетра(фенолят)хлоридный комплекс лантана {[Bu<sup>t</sup><sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>-(NCH<sub>2</sub>CMe<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NCH)-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>-Bu<sup>t</sup><sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>2</sub>LaCl} (**2**) был выделен в виде прозрачных кристаллов с выходом 20 %.



**Схема 1** Синтез дикатионного тетра(фенолят)хлоридного комплекса лантана  
{[Bu<sup>t</sup><sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>-(NCH<sub>2</sub>CMe<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NCH)-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>-Bu<sup>t</sup><sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>2</sub>LaCl} (**2**)

Согласно данным рентгеноструктурного исследования, ион лантана в комплексе связан с четырьмя атомами кислорода двух бис(фенолятных)лигандов и одним атомом хлора: формальное координационное число катиона La<sup>3+</sup> равно пяти. Координационное окружение металлоцентра в **2** можно охарактеризовать как промежуточное между тетрагональной пирамидой и тригональной бипирамидой ( $\tau_5 = 0.51$ ).

**Благодарности:** Работа выполнена в рамках Госзадания при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ с использованием оборудования центра коллективного пользования «Аналитический центр ИМХ РАН» при поддержке гранта "Обеспечение развития материально-технической инфраструктуры центров коллективного пользования научным оборудованием" (Уникальный идентификатор RF----2296.61321X0017, Номер Соглашения 075-15-2021-670).

e-mail: [trif@iomc.ras.ru](mailto:trif@iomc.ras.ru)

## ПРИМЕНЕНИЕ КООПЕРАТИВНОГО ЛИГАНДА DPP-BIAN В КОМПЛЕКСАХ ЭЛЕМЕНТОВ 1, 2, 13 И 14 ГРУППЫ И ЛАНТАНОИДОВ

Додонов В. А., Кушнерова О. А., Крюченкова А. А., Федюшкин И. Л.

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

Введение кооперативного лиганда в комплексы непереходных элементов оказывает существенное влияние на их физические и химические свойства.

**1. Регулирование активности низковалентных атомов для активации малых молекул и связей элемент-углерод.** Возможности атомов непереходных элементов выступать в роли каталитических центров существенно ограничены. Преодолеть эти недостатки можно переводя их в низковалентное состояние. Получающиеся частицы обычно чрезвычайно реакционноспособны. Введение dpp-bian позволяет стабилизировать такие частицы и проводить реакции активации малых и органических молекул в управляемом режиме. [1]

**2. Проведение химических превращений с участием валентно-насыщенных атомов.** Превращения с участием производных атомов непереходных элементов, таких как  $\text{Na}^+$  и  $\text{Mg}^{2+}$ , могут выглядеть привлекательными, в виду их доступности или отсутствия вреда человеку и окружающей среде. Лиганд dpp-bian позволяет преодолеть невозможность ионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{Mg}^{2+}$  участвовать в химической реакции путем образования химических связей лиганд-субстрат. [2]

**3. Управление оптическими и магнитными свойствами вещества.** Кооперативные лиганды, такие как dpp-bian, могут принимать или передавать электроны на координационный центр. Несмотря на то, что изменения состава соединения при этом обычно не происходит, его электронные, оптические и магнитные свойства изменяются. Особенно удобно, когда такой переход обратим и его можно контролировать лишь изменением температуры. [3]

### Литература

- [1] Dodonov V.A., Kushnerova O.A., Baranov E.V., Novikov A.S., Fedushkin I.L. *Dalton Trans.* **2021**, 50, 8899-8906
- [2] Dodonov V. A., Kushnerova O. A., Rumyantsev R. V., Novikov A. S., Osmanov V. K., Fedushkin I. L. *Dalton Trans.* **2022**, 51, 4113-4121
- [3] Dodonov V. A., Makarov V. M., Zemnyukova M. N., Razborov D. A., Baranov E. V., Bogomyakov A. S., Ovcharenko V. I., Fedushkin I. L. *Organometallics* **2023**, DOI: 10.1021/acs.organomet.2c00640

**Благодарности:** Работа выполнена при поддержке гранта РНФ (№ 21-73-20153).

**e-mail:** [dodonov@iomc.ras.ru](mailto:dodonov@iomc.ras.ru)

## О СТРОЕНИИ И ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВАХ ИМИДОВ (ArNE)<sub>2</sub>

Додонов В. А., Кушнерова О. А., Кочнева И. М., Мельникова В. А.

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

RN≡C – изонитрилы – хорошо охарактеризованный класс органических соединений. В то же время, ни один их тяжелый аналог RN≡E (E=Ge, Sn, Pb) в свободном виде на сегодняшний день не был выделен. Стабилизировать такие частицы можно было бы используя объемные радикалы R. Действительно, все больший стерический объем R обеспечивает соединениям (RNE)<sub>n</sub> все меньшую степень олигомеризации n. При n=2, частицы должны обладать не стабильной 8π-антиароматической системой (Схема 1).

В докладе сообщается о синтезе таких частиц, (ArNE)<sub>2</sub> (E= Sn, Pb, Ar = 2,6-(CHPh)<sub>2</sub>-4-R-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>, R = Me, CF<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>), их строении, химических и люминесцентных свойствах.

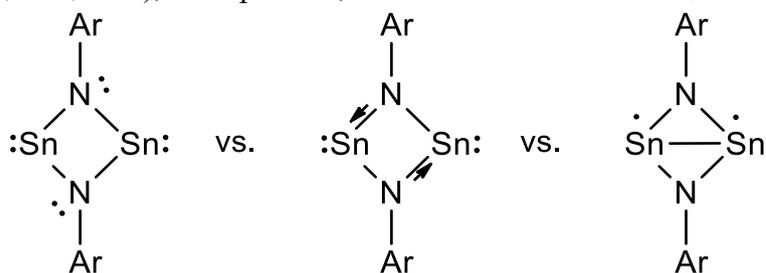


Схема 1. Возможные Льюисовские структуры частиц (ArNE)<sub>2</sub>

**Благодарности:** Работа выполнена при поддержке гранта РФФ (№ 23-73-10150).

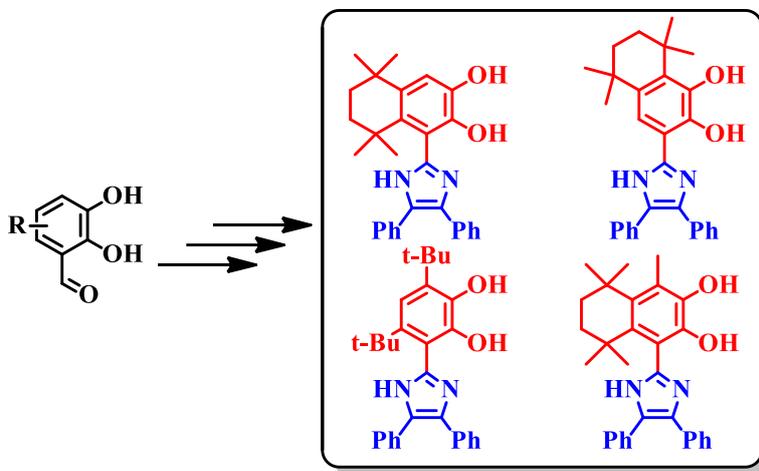
**e-mail:** [dodonov@iomc.ras.ru](mailto:dodonov@iomc.ras.ru)

## ДИ-ТРЕТ-АЛКИЛЗАМЕЩЕННЫЕ ПИРОКАТЕХИНЫ С ИМИДАЗОЛЬНЫМ ЗАМЕСТИТЕЛЕМ

Жеребцов М. А., Арсеньев М. В., Хамалетдинова Н. М., Баранов Е. В., Чесноков С. А.

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

Полифункциональные пирокатехины/хиноны вызывают интерес у исследователей уже многие десятилетия. Особое внимание уделяется пирокатехинам и родственным им соединениям с дополнительным гетероциклическим фрагментом (имидазол, бензимидазол и др.). Они находят применение в качестве сидерофоров, антиоксидантов, лигандов для координационной химии, ряд из них проявляет выраженные противораковую активность и фотоактивных материалов. Окисленные формы данных соединений не устойчивы, что используется при создании проводящих пористых материалов. Для стабилизации окисленных форм пирокатехинов используется введение в их структуру углеводородных групп, создающих пространственные затруднения. Особое внимание уделяется ди-*tert*-алкильным производным пирокатехина, поскольку для них удастся выделить и изучить окисленные – *o*-семихиноновые и *o*-хиноновые - формы. Использование катехолаальдегидов для синтеза пирокатехинов, содержащих дополнительный гетероциклический фрагмент, является известной стратегией, однако она практически не реализована для пространственно-экранированных пирокатехинов. В данной работе [1] представлен синтез пространственно-экранированных пирокатехинов, содержащих в положении 3 имидазольный фрагмент, а также изучено влияние положения третичного заместителя на реакционную способность имидазолсодержащих пирокатехинов.



Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках научного проекта № 19-73-10173-П.

1. Zherebtsov M. A., Arsenyev M. V., Khamaletdinova N. M., Baranov E. V., Chesnokov S. A. Di-*tert*-alkyl-substituted catechols with an imidazole substituent: synthesis, structure and properties // Russ. Chem. Bull., 2023, 72 (9), 2102-2118.

e-mail: [maxzen3108@mail.ru](mailto:maxzen3108@mail.ru)

## МЕТАКРИЛАТСОДЕРЖАЩИЕ *α,α*-БИС(АРИЛИДЕН)ЦИКЛОПЕНТАНОНЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В КОМПОЗИЦИЯХ ДЛЯ НАНОЛИТОГРАФИИ

Жиганшина Э. Р., Арсеньев М. В., Чесноков С. А.

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

Разработка новых композиций для двухфотонной фотополимеризации является одной из актуальных проблем нанолитографии, которая позволяет синтезировать 3D-объекты сложной геометрии со сверхвысоким разрешением. Такие структуры находят применение в микро- и нанопотонике, микроэлектронике, при изготовлении биомедицинских имплантатов и микроустройств. Поэтому поиск эффективных фотоинициаторов является важной задачей. Подходящими фотоинициаторами для двухфотонной фотополимеризации являются соединения с протяжённой  $\pi$ -системой и возможностью эффективного внутримолекулярного пространственного разделения заряда. Кроме того, такие соединения должны инициировать фотополимеризацию в условиях однофотонной полимеризации и растворяться в среде высоковязких олигомеров. В настоящей работе рассмотрен ряд несимметричных и симметричных метакрилатсодержащих *α,α*-бис(арилиден)циклопентаноновых красителей, изучены их фотофизические свойства в сравнении с неметакрилатовым аналогом. Исследованы реакционная способность красителей в одно- и двухфотонной фотополимеризации пентаэритритола триакрилата. На примере композиции с тетраметакрилатом *α,α*-бис(арилиден)циклопентанона методом DLW-фотолитографии изготовлены структуры сложной архитектуры и проанализирована их морфология. Кроме того, исследована возможность получения предельных для двухфотонной фотополимеризации 3D-объектов и определены минимальные размеры линейных элементов микроструктур.

**Благодарности:** Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 19-73-10173-П).

**e-mail:** [zhiganshinae@mail.ru](mailto:zhiganshinae@mail.ru)

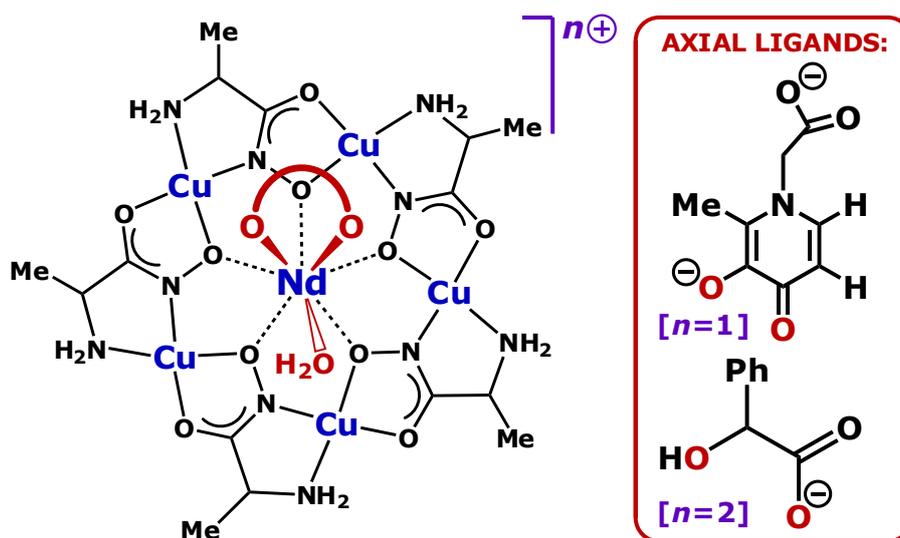
## ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ Nd(III)-Cu(II) 15-МЕТАЛЛАКРАУНЫ-5 КАК ПЕРСПЕКТИВНАЯ ПЛАТФОРМА ДЛЯ ПЕРЕНОСА БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ МОЛЕКУЛ

Жигулин Г. Ю.,<sup>a</sup> Фомина И. Г.<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Нижний Новгород

<sup>b</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва

Благодаря хорошей растворимости в воде и низкой цитотоксичности аминоксидратные 15-металлакрауны-5 (15-МС-5) представляют интерес для разработки новых лекарств, в частности, радиофармпрепаратов и средств таргетной доставки. Особенностью строения 15-МС-5 является наличие пяти экваториальных связей центрального иона с оксимовыми атомами кислорода медьсодержащего макроциклического окружения. В работе исследована возможность образования аксиальных связей  $\text{Nd}^{3+}$  в матрице 15-МС-5 с анионами биологически активных молекул (3-гидрокси-2-метил-4-оксо-4Н-пиридин-1-ил)-уксусной и миндальной кислот. Выполнены квантово-химические расчеты соответствующих комплексов с использованием DFT методов SR-PBE/L2(b4s.in) и SR-RPBE0/L1(b4s.in) в Priroda 20. QTAIM анализ оптимизированных структур предсказывает более ковалентный характер аксиальных связей  $\text{Nd}^{3+}$  с биоактивными O,O-донорами ( $|V/G| = 1.10\text{--}1.18$ ) по сравнению с экваториальными связями  $\text{Nd}\text{--O}(\text{oxime})$  ( $|V/G| = 0.95\text{--}1.03$ ). Это приводит к повышению энергий аксиальных связей (23.5–29.9 ккал/моль) по сравнению с  $\text{Nd}\text{--O}(\text{oxime})$  (8.9–16.1 ккал/моль). Таким образом, формирование новых прочных аксиальных взаимодействий с ионом  $\text{Nd}^{3+}$  позволяет получать комплексы, которые оказываются устойчивыми в изотонических растворах без признаков диссоциации. Аксиальная координация анионов биологически активных кислот на  $\text{Nd}^{3+}$  в матрице 15-МС-5 подтверждена экспериментально методами PCA, ЯМР и ESI-MS.



**Благодарности:** Квантово-химические расчеты выполнены при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 22-73-00285.

e-mail: [gzhigulin@gmail.com](mailto:gzhigulin@gmail.com)

## КОМПЛЕКСЫ СА(II) И Y(III) С [E,N<sup>-</sup>,E]-ПИНЦЕННЫМИ ЛИГАНДАМИ (E = O, S) НА ОСНОВЕ ОРТО-ДИЗАМЕЩЕННОГО ДИФЕНИЛАМИНА

Закария Х. А.<sup>а,б</sup> Любов Д. М.<sup>а</sup> Трифонов А. А.<sup>а,в</sup>

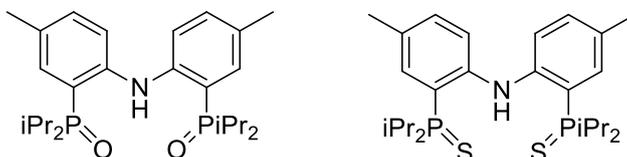
<sup>а</sup> Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Нижний Новгород

<sup>б</sup> Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,  
Нижний Новгород

<sup>в</sup> Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва

Пинцерные лиганды находят широкое применение в координационной и металлоорганической химии d-переходных металлов [1] благодаря их прочной тридентатной координации с металлоцентрами, что обеспечивает высокую термическую и кинетическую стабильность их производных, а также высокую активность в различных каталитических превращениях [2]. Одним из преимуществ пинцерных лигандов является простота модификации их электронных и стерических свойств за счет изменения природы центрального атома, ковалентно связывающего ион металла, природы донорных групп, а также природы и размера линкера между координационными центрами лиганда, что позволяет варьировать геометрию и электронное строение металлокомплекса, обеспечивая тем самым контроль его реакционной способности [3, 4].

В настоящем исследовании для синтеза комплексов Са(II) и Y(III) было предложено использовать новые пинцерные лиганды на основе дифениламина, содержащего в орто-положения фенильных колец донорные Р=О, либо Р=S группы. С использованием синтетического подхода, основанного на реакциях элиминирования амина, либо алкана при действии соответствующего дифениламина (2-(iPr<sub>2</sub>PO)<sub>2</sub>-4-Me-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH на бис(амидный) Са[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>(THF)<sub>2</sub>, либо трис(алкильный) Y(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(THF)<sub>2</sub> комплексы соответственно были получены гетеролигандные производные: амидный комплекс кальция [(2-(iPr<sub>2</sub>PO)<sub>2</sub>-4-Me-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N]Ca[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>](THF) и бис(алкильный) комплекс иттрия [(2-(iPr<sub>2</sub>PO)<sub>2</sub>-4-Me-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N]Y(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Строение полученных металлокомплексов было подтверждено методом РСА и ЯМР спектроскопии. Напротив в случае серо-замещенного дифениламина получить аналогичные гетеролигандные производные Са(II) и Y(III) не удалось.



1. Chemistry of Pincer Compounds (Eds.: D. Morales-Morales, C. Jensen), Elsevier Science **2010**
2. M. E. O'Reilly, A. S. Veige, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, 43, 6325–6369
3. S. Chakraborty, P. Bhattacharya, H. Dai, H. Guan, *Acc. Chem. Res.* **2015**, 48, 1995–2003
4. P. A. Chase, R. A. Gossage, G. van Koten, *Top. Organomet. Chem.* **2016**, 54, p. 1–16

**Благодарности:** работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 23-13-00323).  
**e-mail:** [hamzazakor@gmail.com](mailto:hamzazakor@gmail.com)

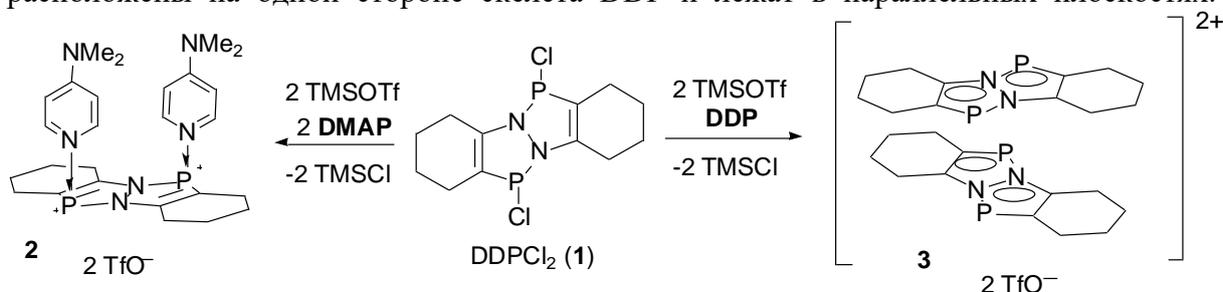
## КАТИОННЫЕ КОМПЛЕКСЫ 3а,6а-ДИАЗА-1,4-ДИФОСФАПЕНТАЛЕНОВ

Золотарева Н. В., Корнев А. Н.

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

Среди всех известных фосфорорганических гетероциклов 3а,6а-диаза-1,4-дифосфапенталены (**DDP**) отличаются высокой π-донорной способностью и образуют комплексы с переносом заряда с органическими π-акцепторами [1]. Исследование координационной активности **DDP** показало, что эти гетероциклы могут и сами выступать в роли π-акцепторов при дефиците электронной плотности.

Реакции 1,4-дихлор-3а,6а-диаза-1,4-дифосфапенталенов (**DDPCl<sub>2</sub>**) с 1 экв. триметилсилилтрифлата (**TMSOTf**) приводят к замене одного атома хлора на трифлатную группу, образуя катионные диазидифосфапенталены [**ClDDP**]<sup>+</sup>[**TfO**]<sup>-</sup>. При добавлении 2 экв. **TMSOTf** и 2 экв. 4-диметиламинопиридина (**DMAP**) образуется дикатион **DDP 2**, стабилизированный двумя молекулами **DMAP** [2]. Молекулы **DMAP** расположены на одной стороне скелета **DDP** и лежат в параллельных плоскостях.



Та же самая реакция **DDPCl<sub>2</sub>** с **TMSOTf** в присутствии свободного **DDP** приводит к необычному классу двухпалубных дикатионов **DDP (3)**, структура которых определяется балансом между межпалубной 18πe-ароматичностью и ковалентной связью P-P [3]. Полная энергия дикатиона [(**DDP**)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> в зависимости от расстояния P...P имеет минимум на расстоянии P-P 2,85 Å. Это расстояние соответствует наибольшему показателю ароматичности в межпалубном пространстве (NICS(1,0) = -20,72). Энергия межпалубных взаимодействий оценивается в 10–15 ккал/моль.

[1] N. Zolotareva, et al, *ChemPlusChem*, **2023**, 88(2), e202200438. DOI:10.1002/cplu.202200438

[2] V. V. Sushev, et al, *Rus. J. Coord. Chem.*, **2023**, 49, 218. DOI: 10.1134/S1070328423700458.

[3] V. Sushev, et al, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2023**, e202300252. DOI: 10.1002/ejic.202300252.

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 19-13-00400-П).

**e-mail:** [natkamel@yandex.ru](mailto:natkamel@yandex.ru).

## НОВЫЕ ДИТОПНЫЕ МЯГКООСНОВНЫЕ ЛИНКЕРЫ НА ОСНОВЕ ТИАЗОЛЬНЫХ И ОКСАЗОЛЬНЫХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ ДЛЯ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ И КАРКАСНЫХ СТРУКТУР

Ильичев В. А., Рогожин А. Ф., Бочкарев М. Н.

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

Химия координационных полимеров (КП) и металл-органических каркасных структур (MOFs) активно развивается в настоящее время, что связано с их широким применением в различных областях современных технологий, таких как материалы для мембран, в люминесцентных сенсорах, в системах доставки лекарственных препаратов, а также как высокоселективные химические катализаторы. Как правило для таких соединений в качестве органических линкеров используются лиганды на основе поликарбоновых кислот или имидазолсодержащих соединений. В данной работе нами впервые были получены мягкоосновные дитопные линкеры, содержащие два аннелированных оксазольных или тиазольных гетероцикла (Рис. 1).

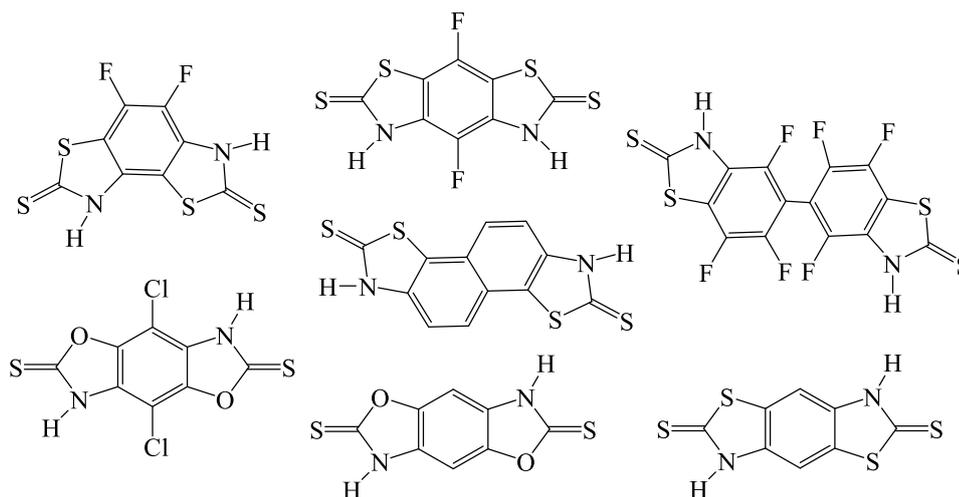


Рисунок 1. Схемы новых гетероциклических дитопных линкеров.

В зависимости от симметрии таких дитопных линкеров их соли щелочных металлов могут представлять собой молекулярные комплексы или КП. Установлено, что дитопные гетероциклические лиганды, обладающие центром симметрии, образуют люминесцентные КП различной размерности, металлоцентрами в которых могут являться ионы щелочных и редкоземельных металлов или одновалентной меди. В КП на основе ионов лантаноидов данные дитопные линкеры выполняют роль антенных лигандов, сенсibiliзируя фотолюминесценцию Nd и Yb.

**Благодарности:** Работа выполнена при поддержке РФФ (грант № 20-73-10115).

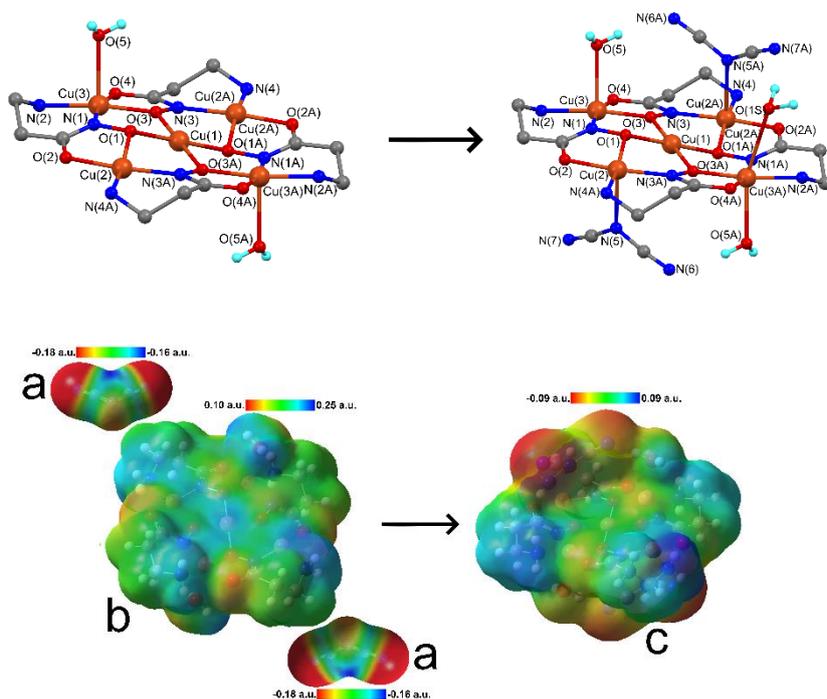
**e-mail:** [ilichev@iomc.ras.ru](mailto:ilichev@iomc.ras.ru)

## МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ДИЗАЙН ПОЛИЯДЕРНЫХ МЕТАЛЛАМАКРОЦИКЛИЧЕСКИХ 12-МС-4 КОМПЛЕКСОВ

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

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

Полиядерные металламакроциклические соединения (металлакраны) представляют собой уникальный класс супрамолекулярных соединений, структурно напоминающих краун-эфир. Объектами наших исследований являются 12-МС-4 металлакраны на основе бета-аланингидроксамовых кислот. Особенность их строения – наличие плоского металламакроцикла, состоящего из ионов меди и аланингидроксиматных лигандов. Такая структура обеспечивает потенциальную возможность для аксиальной координации дополнительных анионов. В настоящее время интерес к проблеме селективной координации различных электронодонорных фрагментов гостевых анионов с металламакроциклом достаточно высок. Расширяя исследования в этом направлении, целью данной работы является изучение особенностей координации дицианамиды с аланингидроксиматным металлакраном меди методом РСА. Для анализа природы соответствующих взаимодействий были привлечены квантово-химические расчеты в рамках теории функционала плотности.



(а) Молекулярное строение комплекса  $[\text{Cu}_5(\beta\text{-alaha})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ -катиона и комплекса  $\text{Cu}_5(\beta\text{-alaha})_4(\text{DCA})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ . Тепловые эллипсоиды приведены с 30%-ой вероятностью.

(б) Распределение молекулярного электростатического потенциала нанесено на изоповерхность электронной плотности (0.01 а.е.) для структур DCA<sup>-</sup>-аниона,  $[\text{Cu}_5(\beta\text{-alaha})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ -катиона и комплекса  $\text{Cu}_5(\beta\text{-alaha})_4(\text{DCA})_2(\text{H}_2\text{O})_2$

**Благодарности:** Работа выполнена за счет гранта Российского научного фонда № 23-13-00139, <https://rscf.ru/project/23-13-00139/>. Рентгеноструктурные исследования проводились с использованием оборудования центра коллективного пользования «Аналитический центр ИМХ РАН».

e-mail: [marina@iomc.ras.ru](mailto:marina@iomc.ras.ru)

## НОВЫЕ ОСОБЕННОСТИ ВЛИЯНИЯ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ НА МОЛЕКУЛЯРНОЕ И ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ КОБАЛЬТОЦЕНА

Кетков С. Ю., Рычагова Е.А.

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

Кобальтоцен, как и ферроцен, играет весьма важную роль в современных областях фундаментальной и прикладной химии, включая исследования природы связи металл-лиганд, биомедицину, катализ, электрохимию, магнетохимию и наноэлектронику. Многие уникальные свойства кобальтоцена и родственных соединений обусловлены их способностью отдавать электрон, образуя стабильные или реакционноспособные ионы. Поэтому детали процессов ионизации в таких молекулах имеют решающее значение для понимания их реакционной способности.

Беспрецедентные возможности для всесторонних исследований образования молекулярных ионов появились с развитием методов лазерной спектроскопии высокого разрешения. Чрезвычайно точные энергии ионизации нейтральных частиц и частоты колебаний свободных молекулярных ионов могут быть получены с помощью методов нулевой кинетической энергии (ZEKE) и методов масс-селективной пороговой ионизации (MATI). Основная группа сэндвичевых систем, исследованных этими методами, – это ареновые комплексы металлов [1-5]. Металлоцены изучены намного меньше. Описаны MATI спектры кобальтоцена [6] и декаметилманганоцена [7].

В настоящей работе представлены первые спектры пороговой ионизации метилзамещенных производных кобальтоцена. В сочетании с DFT расчетами MATI спектроскопия позволяет оценить изменения молекулярного и электронного строения, сопровождающие отрыв электрона от сэндвичевых молекул. Обнаружены новые особенности влияния заместителя на форму поверхностей потенциальной энергии молекул комплексов.

### Литература

- [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] S. Y. Ketkov and H. L. Selzle, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, *51*, 11527-11530.
- [7] S. Ketkov, S.-Y. Tzeng, E. Rychagova and W.-B. Tzeng, *Molecules*, **2022**, *27*, 6226.

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

**e-mail:** [sketkov@iomc.ras.ru](mailto:sketkov@iomc.ras.ru)

## КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СПЕКТРОВ ЭПР В ИССЛЕДОВАНИИ ДИНАМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В КООРДИНАЦИОННОЙ СФЕРЕ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ

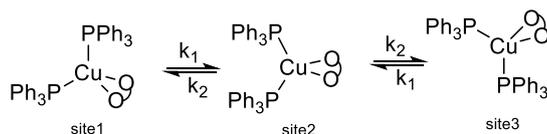
Кожанов К. А., Бубнов М. П., Черкасов В. К., Абакумов Г. А.

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

Разработана методика симулирования динамических эффектов в спектрах ЭПР на основе адаптированного для комплексов переходных металлов алгоритма Хайнцера [1] с использованием пакета EasySpin [2].

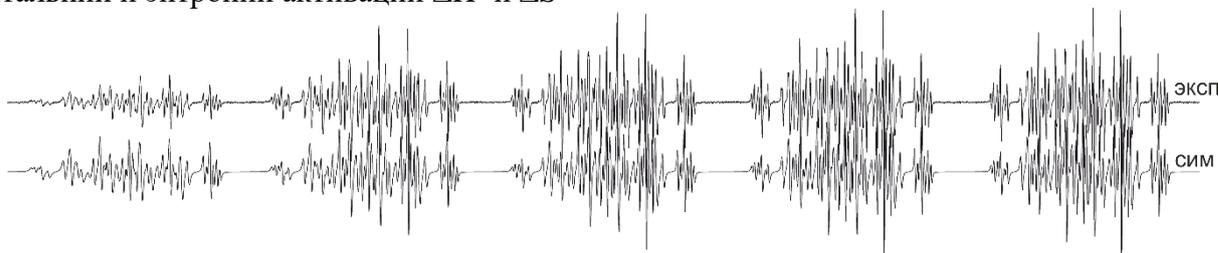
Новые возможности включают в себя:

- Работу с природными смесями изотопов и многокомпонентными смесями (суперпозиция спектров)
- Улучшенные алгоритмы расчета положения линий в спектре на основе решения уравнения Брейта-Раби и метода диагонализации матриц
- Учет уширения линий в режиме «быстрого вращения» (неполное усреднение анизотропных взаимодействий)
- Оптимизацию числа варьируемых параметров и установка ограничений, позволяющую исследовать сложные схемы динамики



пример сложной схемы динамики

- Моделирование полной температурной зависимости спектров ЭПР с учетом энтальпии и энтропии активации  $\Delta H^\ddagger$  и  $\Delta S^\ddagger$



пример моделирования полной температурной зависимости

[1] Heinzer J., *Molecular Physics*, **1971**, 22(1), 167-177.

[2] Stoll S., Schweiger A., *J. Mag. Res.*, **2006**, 178(1), 42-45.

**Благодарности:** Работа выполнена в рамках госзадания с использованием оборудования центра коллективного пользования «Аналитический центр ИМХ РАН» при поддержке гранта "Обеспечение развития материально-технической инфраструктуры центров коллективного пользования научным оборудованием" (Уникальный идентификатор RF----2296.61321X0017, Номер Соглашения 075-15-2021-670).

e-mail: [kostik@iomc.ras.ru](mailto:kostik@iomc.ras.ru)

## СМЕШАННО-ЛИГАНДНЫЕ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ ЦИНКА И КАДМИЯ

Колеватов Д. С.

*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,  
Нижний Новгород*

Разработка новых способов химического конструирования металл-органических координационных полимеров (МОКП) является важной задачей развития супрамолекулярной химии. Возможность синтеза структур необходимого дизайна открывает широкие перспективы получения новых многофункциональных материалов. МОКП имеют множество интересных характеристик, обеспечивающих их потенциальное применение в различных сферах как науки, так и промышленности. Основными лигандами, используемыми на сегодняшний день в качестве строительных блоков для создания МОКП, являются дикарбоновые кислоты (терефталевая, бифенил-4,4'-дикарбоновая, изофталевая и другие кислоты) (Схема 1)

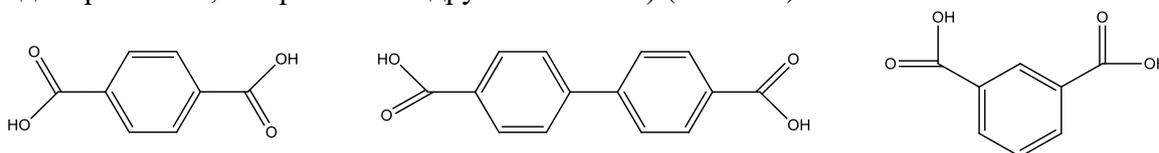


Схема 1. Наиболее распространённые виды кислот в синтезе МОКП

Добавление в систему бис-пиридил-тетразиновых лигандов (Схема 2) позволяет качественно разнообразить свойства получаемых МОКП. Данные линкеры обладают множеством интересных свойств, таких как люминесцентность, фотохромизм, электропроводность и другие.

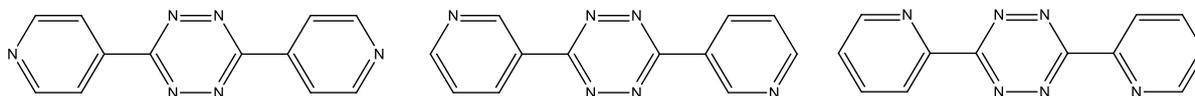


Схема 2. Бис-пиридил-тетразиновые лиганды

Методом двустадийного термического синтеза были получены новые смешанно-лигандные металл-органические координационные полимеры цинка. На первой стадии реакции происходила координация нейтрального бис-пиридил-тетразинового лиганда на атом металла, а на второй, при добавлении раствора дикарбоновой кислоты, медленное формирование двухмерных и трехмерных МОКП. Структура полученных производных исследована методом РСА. Свойства МОКП изучены различными физико-химическими методами.

e-mail: [kolevatikus.ex@gmail.com](mailto:kolevatikus.ex@gmail.com)

## КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ С N-ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМИ Ga(I)-ФРАГМЕНТАМИ

Копцева Т. С., Федюшкин И. Л.

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

Низковалентные производные *p*-элементов являются одним из актуальных направлений современной металлоорганической химии. Их реакционная способность подобна производным поздних переходных металлов, что делает их активными катализаторами различных процессов [1]. Ранее нами были получены комплексы с нейтральными и анионными аценафтендииминовыми галлаимидазольными фрагментами [(dpp-bian)Ga:] [2, 3]. Продолжая наши исследования их реакционной способности и с целью получения металл-органических координационных полимеров, содержащих низковалентный центр Ga(I), нами были проведены реакции соединения [(dpp-bian)GaCr(CO)<sub>5</sub>]<sub>2</sub>[Na(thf)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (**1**) с 4,4'-бипиридином (bipy) и 1,3-бис(4-пиридил)пропаном (bpp).

Реакция комплекса **1** с шестью мольными эквивалентами 4,4'-бипиридина приводит к образованию трехмерного координационного полимера [(dpp-bian)GaCr(CO)<sub>5</sub>]{Na(4,4'-bipy)<sub>3</sub>}<sub>n</sub> (**2**) (Рисунок 1). Использование же 1,3-бис(4-пиридил)пропана позволяет получить трехмерный координационный полимер [(dpp-bian)GaCr(CO)<sub>4</sub>Na(Et<sub>2</sub>O)(bpp)<sub>1,5</sub>]<sub>n</sub> (**3**) иного строения (Рисунок 2). Сборка 3D каркасов в обоих случаях происходит за счет катионов натрия.

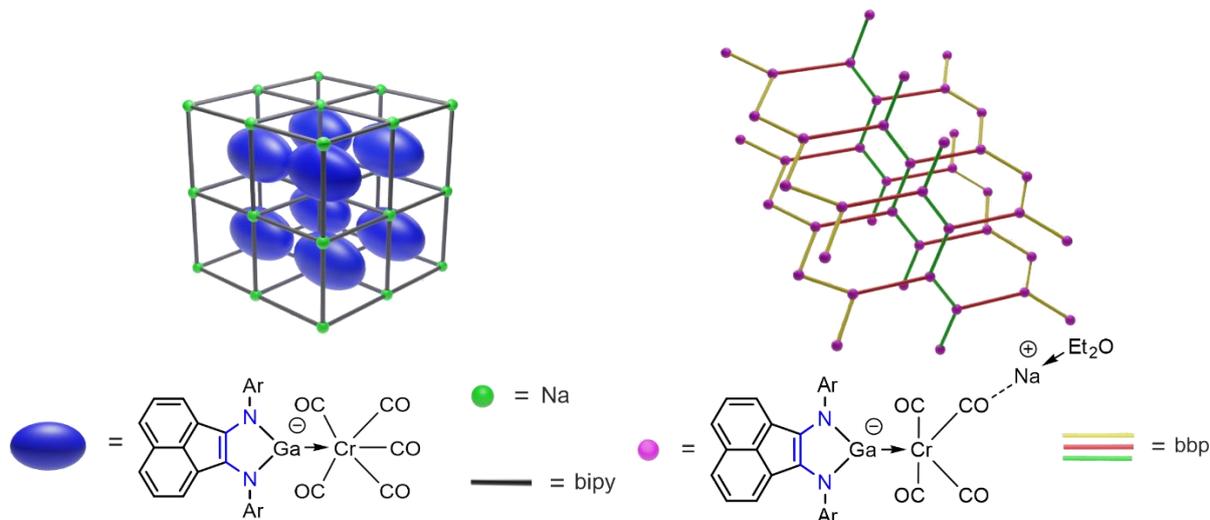


Рисунок 1.

Рисунок 2.

1. Hadlington T. J., Driess M., Jones C., *Chem. Soc. Rev.* **2018**, 47, 4176.
2. Fedushkin I. L., Sokolov V. G., Piskunov A. V., Makarov V. M., Baranov E. V., Abakumov G. A., *Chem. Commun.*, **2014**, 50, 10108.
3. Fedushkin I. L., Sokolov V. G., Makarov V. M., Cherkasov A. V., Abakumov G. A., *Russ. Chem. Bull.*, **2016**, 65, 1495.

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 19-13-00336-П).

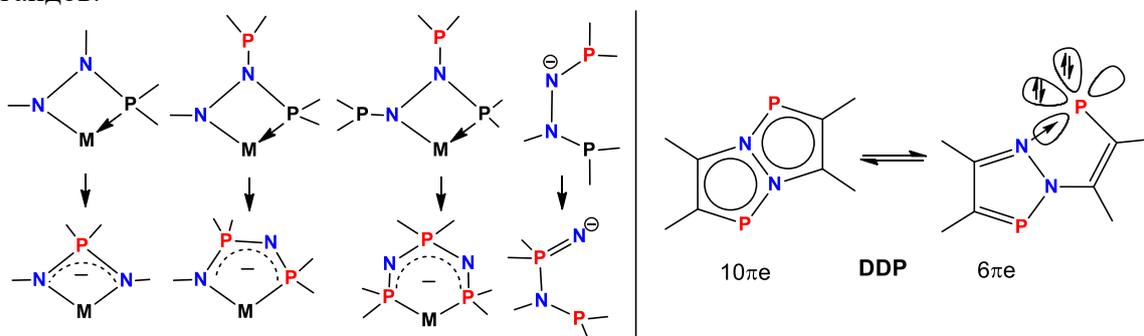
**e-mail:** [koptseva@iomc.ras.ru](mailto:koptseva@iomc.ras.ru)

## РАЗВИТИЕ ФУНДАМЕНТАЛЬНОЙ ХИМИИ ФОСФОРА В ИМХ РАН: ОТ НОВЫХ ПЕРЕГРУППИРОВОК К НОВЫМ КЛАССАМ ФОС

Корнев А. Н.

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

Важность перегруппировок в химии фосфора трудно переоценить. Обнаруженная нами перегруппировка сопровождается миграционным внедрением  $R_2P$ -групп по связи азот-азот фосфиногидразидного лиганда в координационной сфере переходных, щелочных металлов, и лантанидов [1,2]. Перегруппировка охватывает несколько типов гидразидов, содержащих от одной до трех фосфиновых групп в молекуле, различные типы фосфиновых групп:  $Ar_2P$ -,  $(ArO)_2P$ -,  $(Me_2N)_2P$ -,  $Alk_2P$ - ( $Ar$  = арил,  $Alk$  = алкил) и является удобным методом синтеза иминофосфоратных и амидофосфиновых лигандов.



За,ба-Диаза-1,4-дифосфапенталены (DDP) - молодой класс фосфорорганических гетероциклов, проявляющих дуализм химических свойств, вызванный необычным электронным строением. Фактически, DDP являются стабилизированными формами синглетных фосфиниденов [3], находящиеся в равновесии с их 10πe-ароматическими формами. Для каждой из этих форм характерны свои отличительные черты реакционной способности. Для фосфиниденовой формы характерными являются реакции олигомеризации, комплексообразования с солями металлов и кислотами Льюиса, окислительного присоединения, образования аддуктов с карбенами. Гетероароматическая 10πe-форма проявляет себя в образовании π-комплексов с органическими π-акцепторами [4], в реакциях циклоприсоединения, в каркасных перегруппировках. DDP способны образовывать двухпалубные соединения диканионного типа, существующие за счет баланса между двухпалубной ароматичностью и ковалентным P-P связыванием [5].

### Литература:

- [1] A.N. Kornev, et al., *Inorg. Chem.* 2009, 48, 5574. DOI: 10.1021/ic900135b.
- [2] A.N. Kornev, et al., *Inorg. Chem.* 2012, 51, 874. DOI: 10.1021/ic201617p
- [3] A.N. Kornev, et al., *Inorg. Chem.* 2019, 58, 16144. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.9b02690
- [4] N.V. Zolotareva, et al., *ChemPlusChem*, 2023, 88(2), e202200438. DOI:10.1002/cplu.202200438
- [5] V.V. Sushev, et al., *Eur. J. Inorg. Chem.* 2023, e202300252, doi.org/10.1002/ejic.202300252.

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 19-13-00400-П)

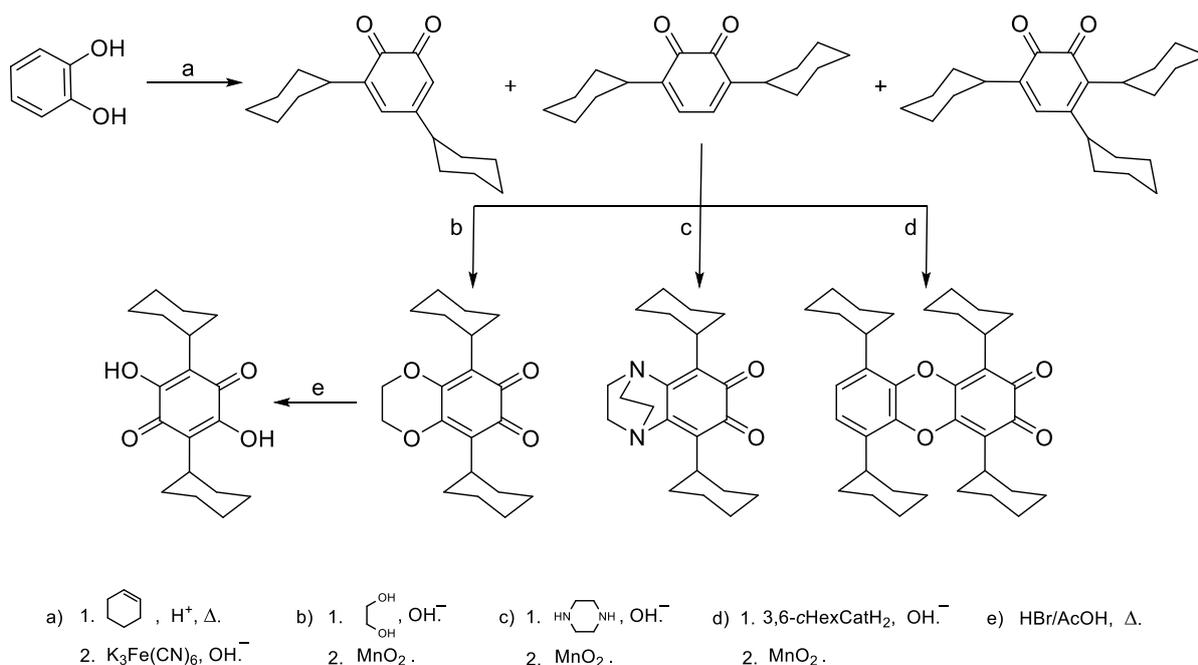
e-mail: [akornev@iomc.ras.ru](mailto:akornev@iomc.ras.ru)

## ПРОСТРАНСТВЕННО-ЗАТРУДНЕННЫЕ o-БЕНЗОХИНЫ С ЦИКЛОГЕКСИЛЬНЫМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ. СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ, СВОЙСТВА

Кочерова Т. Н., Дружков Н. О.

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

*o*-Бензохиноны с защитной экранировкой диоксоленового сайта *трет*-бутильными группами получили широкое распространение как лиганды в координационной химии. Несмотря на простоту синтеза и эффективность такой экранировки, для решения ряда задач, в частности, влияния защитных стерических групп в 3,6-положениях на функционализацию *o*-хинонов по 4,5-позициям хинонового кольца, а также на межмолекулярную ассоциацию металлокомплексов на их основе, в последнее время появился запрос на получение *o*-хинонов с менее объёмной защитой. Ранее нами был представлен удобный препаративный способ получения *o*-бензохинонов с циклогексильными экранирующими группами [1], а также синтезирован ряд новых редокс-активных лигандов на основе 3,6-дициклогексилциклогексадиен-3,5-диола-1,2 функционализированный заместителями различной природы.



[1] Т.Н. Кочерова, Н.О. Дружков, К.А. Мартъянов, А.С. Шавырин, М.В. Арсеньев, Т.И. Куликова, Е.В. Баранов, В.А. Куропатов, В.К. Черкасов. *Изв. РАН. Сер. Хим.*, 2020, 2383–2389.

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых и по государственной поддержке ведущих научных школ Российской Федерации, номер проекта: НШ-403.2022.1.3.

e-mail: [tanya@iomc.ras.ru](mailto:tanya@iomc.ras.ru)

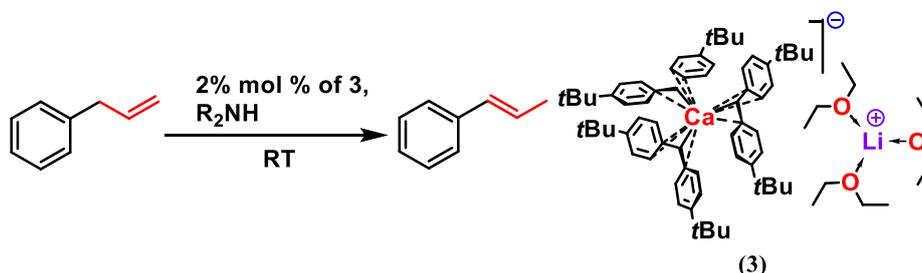
## ГЕТЕРОБИМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ БЕНЗГИДРИЛЬНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ЩЕЛОЧНЫХ И ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ В КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ ГИДРОАМИНИРОВАНИЯ И МИГРАЦИИ ДВОЙНОЙ СВЯЗИ

Кошелев И. В.<sup>а</sup>, Селихов А. Н.<sup>а</sup>, Трифонов А. А.<sup>а,б</sup>

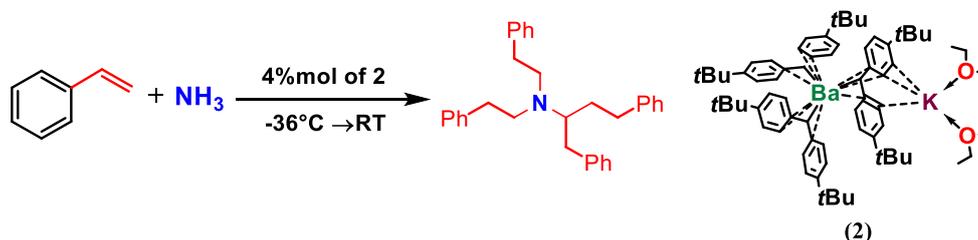
<sup>а</sup>Институт металлоорганической химии им. Г. А. Разуваева РАН, Нижний Новгород

<sup>б</sup>Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва

Алкены и амины, а также их функциональные производные являются распространёнными строительными блоками в современном органическом синтезе, в том числе в многостадийном синтезе сложных природных молекул, и кроме того, важнейшим сырьём для химической технологии. Таким образом, разработка методов регио- и стереоселективной изомеризации терминальных олефинов в интернальные, а также создания связи C-N, отвечающих принципам зелёной химии имеет важное значение, как для тонкого органического синтеза, так и для промышленности. В данной работе нами были синтезированы и структурно охарактеризованы два типа гетеробиметаллических *ate*-комплексов кальция и бария в виде контактной [(*p*-*t*BuC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CH]<sub>3</sub>CaK(**1**), [(*p*-*t*BuC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CH]<sub>3</sub>BaK(Et<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(**2**) и сольватноразделённой ионной пары [(*p*-*t*BuC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CH]<sub>3</sub>CaLi(Et<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>(**3**), Комплексы **1-2** проявляют высокую каталитическую активность в миграции двойной связи. Лучшие результаты показывает комплекс **1**, миграция проходит с высокой конверсией и *E*-селективностью.



Комплекс **2** катализирует гидроаминирование-гидроаминоалкилирование стирола с аммиаком в мягких условиях.



**Благодарности:** работа выполнена при поддержке РФФ, проект № 23-73-10148.

e-mail: [kiv.type@yandex.ru](mailto:kiv.type@yandex.ru)

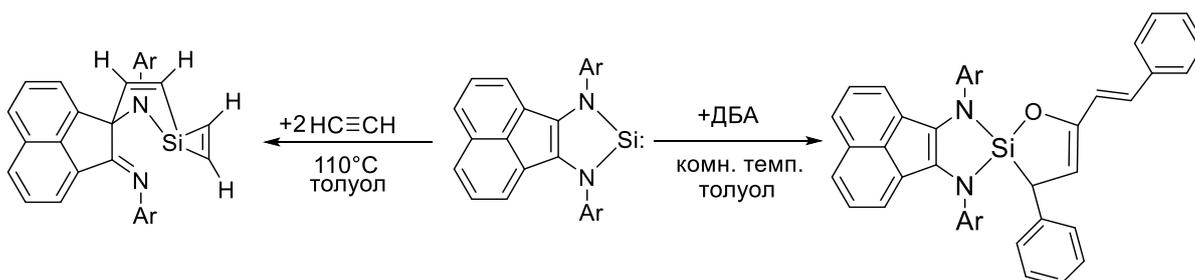
## РАЗНООБРАЗИЕ РЕАКЦИЙ ПРИСОЕДИНЕНИЯ К СОПРЯЖЁННОЙ ЦИКЛИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ C<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Si:

Крюченкова А. А., Додонов В. А., Федюшкин И. Л.

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

Реакции присоединения – основополагающий тип реакций, привлекающий как фундаментальный, так и прикладной исследовательский интерес. В металлоорганической химии реакции присоединения являют собой ключевую стадию каталитических циклов переходных металлов. В органической химии реакции присоединения, интересны тем, что все атомы реагентов оказываются в продукте – они протекают со 100 % атомной эффективностью.

В настоящем докладе рассмотрены реакции присоединения к [(dpp-bian)Si:], [1] комплексу двухвалентного кремния и кооперативного лиганда dpp-bian (1,2-бис[(2,6-диизопропилфенил)имино]аценафтен). Взаимодействие лиганда и низковалентного кремниевого центра открывает возможность протекания одновременно четырех типов реакций присоединения: 1) окислительного присоединения E–X к Si<sup>II</sup>-центру; 2) реакции [1+2]- и [1+4]-циклоприсоединения по Si<sup>II</sup>; 3) реакции [1+4] лиганд-сопряженного циклоприсоединения, а также их комбинаций.



### Литература:

1. Dodonov, V. A.; Kushnerova, O. A.; Rumyantsev, R. V.; Fedushkin, I. L. *Rus. Chem. Bull.*, **2022**, 71, 1760.

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 21-73-20153.

**e-mail:** [alina.kryuchenkova24@gmail.com](mailto:alina.kryuchenkova24@gmail.com)

## АЛКИЛЬНЫЕ КОМПЛЕКСЫ СКАНДИЯ С КАРБЕНОВЫМИ ЛИГАНДАМИ НА ОСНОВЕ ИМИДАЗО[1,5А]ПИРИДИНОВ

Лапшин И. В.,<sup>a</sup> Гурина Г. А.,<sup>a</sup> Трифионов А. А.<sup>a,б</sup>

<sup>a</sup>Институт металлоорганической химии им. Г. А. Разуваева РАН, Нижний Новгород

<sup>б</sup>Институт элементорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, Москва

Металлоорганические производные редкоземельных элементов привлекают к себе значительное внимание в последние десятилетия в связи с уникальностью их физико-химических свойств и реакционной способности. Одним из перспективных направлений является синтез комплексов скандия с N-гетероциклическим карбеновыми лигандами. Данные соединения являются перспективными предкатализаторами полимеризации  $\alpha$ -олефинов и других превращений ненасыщенных субстратов.

В рамках настоящего исследования были разработаны и синтезированы новые алкильные комплексы скандия(III), содержащие несимметричные карбеновые лиганды на основе имидазо[1,5а]пиридинов **1** и **2** (Схема 1).

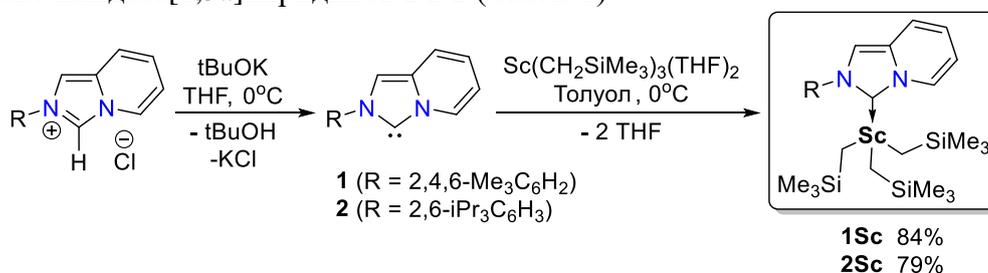


Схема 1. Синтез комплексов скандия с несимметричными карбенами **1** и **2**.

Строение полученных комплексов **1Sc** и **2Sc** было исследовано при помощи рентгеноструктурного анализа, который позволил впервые изучить особенности координации скандия с представителями класса карбеновых лигандов на основе имидазо[1,5а]пиридинов.

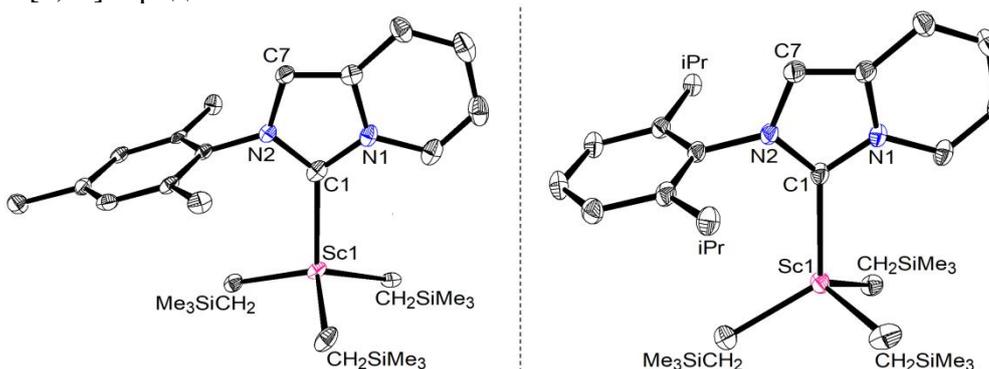


Рисунок 1. Молекулярные структуры комплексов **1Sc** и **2Sc**.

Благодарности: работа выполнена при поддержке РФФ (проект №23-13-00323)

e-mail: [student.unn@gmail.com](mailto:student.unn@gmail.com)

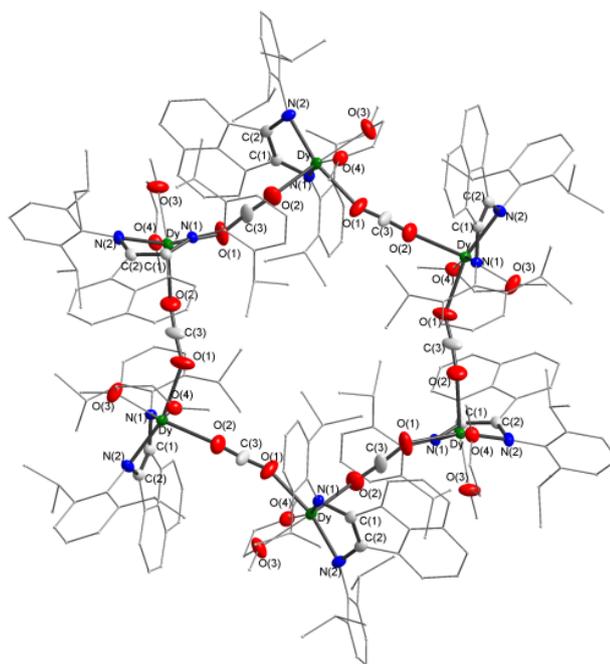
## СВЯЗЫВАНИЕ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА АЦЕНАФТЕН-1,2-ДИИМИНОВЫМИ КОМПЛЕКСАМИ ТУЛИЯ, ЛАНТАНА И ДИСПРОЗИЯ

Лукина Д. А., Скатова А. А., Федюшкин И. Л.

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

Благодаря сравнительной доступности, нетоксичности, высокой оксофильности, регулируемому размеру ионов/кислотности Льюиса и высокой способности к обмену лигандами, редкоземельные элементы ( $L_n = \text{Sc}, \text{Y}, \text{La-Lu}$ ) широко используются в стехиометрических и каталитических превращениях соединений, содержащих карбонильные группы, в том числе диоксида углерода. [1]

В данной работе мы сообщаем о синтезе бис(триметилсилиламиидных) комплексов тулия, лантана и диспрозия  $[(\text{dpp-bian})L_n\text{N}(\text{SiMe}_3)_2(\text{solv})]$  ( $L_n = \text{Tm}, \text{La}, \text{solv} = \text{thf}; L_n = \text{Dy}; \text{solv} = \text{dme}$ ) на основе редокс-активного dpp-bian лиганда (dpp-bian = 1,2-бис[(2,6-диизопропилфенил)имино]аценафтен) и их реакциях с диоксидом углерода. Так, по реакции амида диспрозия  $[(\text{dpp-bian})\text{DyN}(\text{SiMe}_3)_2(\text{dme})]$  с  $\text{CO}_2$  в толуоле получено содержащее диспрозий (III) и дианион dpp-bian лиганда шестиядерное производное  $[(\text{dpp-bian})\text{Dy}(\text{OCO})(\text{dme})]_6$ , в котором молекулы  $\text{CO}_2$  выступают в качестве мостиковых лигандов, связывающих атомы металла (Рис. 1). Полученные амидные производные лантаноидов и продукты их взаимодействия с  $\text{CO}_2$  охарактеризованы методами ИК-спектроскопии и элементным анализом. Молекулярные структуры комплексов установлены методом РСА.



**Рисунок 1.** Молекулярная структура комплекса  $[(\text{dpp-bian})\text{Dy}(\text{OCO})(\text{dme})]_6$ .

### Литература:

[1] U. Bayer, R. Anwander. *Dalton Trans.*, **2020**, 49, 17472–17493.

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 20-13-00052).

**e-mail:** [darja.lukina2016@yandex.ru](mailto:darja.lukina2016@yandex.ru)

## УСПЕХИ В ХИМИИ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ НА ОСНОВЕ МОНО-ИМИНОАЦЕНАФТЕНОВЫХ ЛИГАНДОВ

Лукоянов А. Н.,<sup>а</sup> Зверева Ю. В.,<sup>а</sup> Литвинов А. М.,<sup>а</sup> Голенкова О. А.,<sup>б</sup> Маркин Г. В.,<sup>а</sup>  
Кетков С. Ю.<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт металлоорганической химии им. Г. А. Разуваева РАН, Нижний Новгород

<sup>б</sup>Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,  
Нижний Новгород

Показано, что моно-иминоаценафтеноны (Ar-MIAN) занимают промежуточное положение между о-хинонами и 1,2-бис-иминоаценафтенами (Ar-BIAN). Их свойства, прежде всего, стерические и окислительно-восстановительные являются промежуточными в указанном ряду.

По полученным данным как химическим, так и электрохимическим показано, что Ar-MIAN способны к восстановлению в более мягких условиях, что приводит к образованию моно- и дианионных комплексов на металлах, которые не способны восстанавливать соответствующие Ar-BIAN.

Снижение стерической загруженности приводит к простоте протекания реакций с участием металлов, что делает их более перспективными для каталитических превращений. Кроме того, это увеличивает вариативность и влияние на ход химических реакций.

Открытость карбонильного атома углерода Ar-MIAN приводит к возможностям протекания реакций сдвигания в следствии одноэлектронного восстановления этого типа лигандов. Сдвигание протекает обратимо и является своего рода стабилизирующим процессом при восстановлении некоторыми восстановителями.

Реакции восстановленных комплексов Ar-MIAN с протон-активными субстратами, такими как О-Н кислоты (спирты, фенолы, вода и др.) протекает с миграцией протонов на иминокетонную систему, при этом фиксация его на определенном атоме во многом зависит от металла и растворителей, в которых протекает процесс.

Каталитические процессы продемонстрированы на примерах реакций гидроаминирования, гидроарилации и полимеризации с раскрытием цикла.

Новым направлением в исследовании является комбинация редокс-активного аминааценафтенного фрагмента с чувствительными к рН-среде молекулами (Схема).

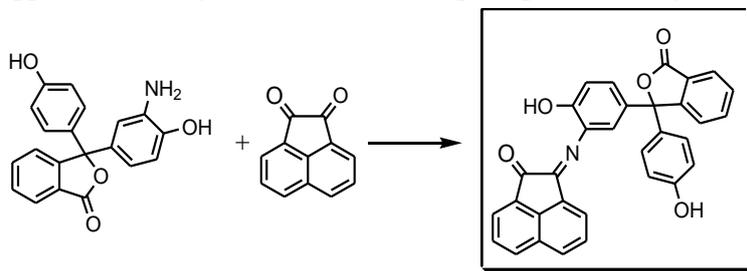


Схема образования комбинированного лиганда с редокс-активным центром и рН-чувствительным фрагментом

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 23-23-00474)

**e-mail:** [anton@iomc.ras.ru](mailto:anton@iomc.ras.ru)

## КОМПЛЕКСЫ РЕДКО- И ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ В КАТАЛИЗЕ РЕАКЦИЙ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОЙ ГИДРОФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ АЛКЕНОВ И АЛКИНОВ

Любов Д. М.,<sup>а</sup> Ермолин И. Д.,<sup>а</sup> Прокофьева Д. Д.,<sup>а</sup> Трифонов А. А.<sup>а,б</sup>

<sup>а</sup>*Институт металлоорганической химии им. Г. А. Разуваева РАН, Нижний Новгород*

<sup>б</sup>*Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, Москва*

Реакции межмолекулярной гидрофункционализации кратных связей алкенов и алкинов являются эффективными и атомэкономными каталитическими методами образования связей углерод-гетероэлемент (E = N, P, Si) и связей углерод-углерод. Большой потенциал в этих практически важных превращениях имеют комплексы редко- и щелочноземельных металлов, что обусловлено их способностью как к внедрению олефинов по связям M–C, M–H и M–E, так и к легкому протеканию реакций метатезиса  $\sigma$ -связей.

С целью получения эффективных и селективных катализаторов межмолекулярных реакций гидрофункционализации алкенов и алкинов был синтезирован ряд новых алкильных, бензильных и амидных комплексов редкоземельных металлов в степени окисления +3, а также двухвалентных лантананоидов и щелочноземельных металлов, содержащих как моноанионные, так и нейтральные полидентатные лиганды.

Было показано, что активность и селективность получаемых металлокомплексов определяется как наличием в координационной сфере металлоцентра инертного лиганда «зрителя», который обеспечивает определенную геометрию координационного окружения каталитического центра и, что не менее важно, позволяет сохранить растворимость истинной каталитической частицы в реакционной среде. Сравнение каталитической активности нейтральных алкильных и катионных алкильных комплексов Ln(III) позволило выявить влияние эффективного положительного заряда на металлоцентре на эффективность и селективность катализатора. Были исследованы кинетические закономерности протекания каталитических реакций, установлено строение образующихся интермедиатов и побочных продуктов, образующихся в ходе каталитических реакций.

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 23-13-00323).

**e-mail:** [luboffdm@rambler.ru](mailto:luboffdm@rambler.ru)

## ПОИСК МЕТОДОВ СИНТЕЗА ДИИМИНОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ДВУХВАЛЕНТНЫХ НЕОДИМА, ДИСПРОЗИЯ И ТУЛИЯ

Макаров В. М., Додонов В. А., Разборов Д. А., Федюшкин И. Л.

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

С начала 90-х годов XX века соединения редкоземельных элементов, таких как самарий, европий и иттербий, стабильные в двухвалентном состоянии, нашли применение в органическом синтезе в качестве эффективных гомогенных одноэлектронных восстановителей. В ранее проведенных исследованиях [1-3] были получены аценафтендииминные производные двухвалентных самария, европия и иттербия. Продукты реакции образуются при кипячении dpp-BIAN (dpp-BIAN – 1,2-бис[(2,6-диизопропилфенил)имино]аценафтен)) с избытком лантаноида в присутствии галогенида соответствующего металла.



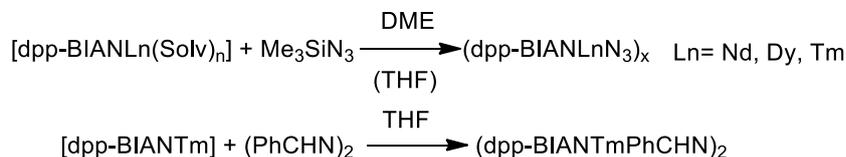
Вместе с тем, давать устойчивые двухвалентные соединения может и ряд других лантаноидов, в частности, неодим, диспрозий и тулий. Однако, кипячение реакционной смеси длительное время не приводит к образованию дииминных продуктов. Добавление больших количеств иода позволяет выделить дианионные комплексы BIANLnI.



При попытке получения целевых продуктов путем обменной реакции BIANK<sub>2</sub> с дииодидами лантаноидов прямое выделение соединений становится невозможным из-за их высокой реакционной активности. Тем не менее, можно косвенно определить образование дииминных производных, изучая их реакционную способность.



К примеру, добавление триметилсилилазида к [dpp-BIANLn] приводит к формированию азидного комплекса, а в реакции с бензальдазином производное тулия образует димерный продукт. Получающиеся продукты изоструктурны продуктам реакции с [(dpp-BIAN)Yb<sup>II</sup>(DME)<sub>2</sub>].



[1] I.L. Fedushkin, O.V. Maslova, M. Hummert, H. Schumann. *Inorg. Chem.* 2010. **49**. 2901.

[2] I. L. Fedushkin, A. A. Skatova, D. S. Yambulatov, A. V. Cherkasov S. V. Demeshko. *Russian Chemical Bulletin.* 2015. **64**. 38.

[3] I.L. Fedushkin, O.V. Maslova, E.V. Baranov, A.S. Shavyrin. *Inorg. Chem.* 2009. **48**. 2355.

**Благодарности:** Работа выполнена при поддержке РФФ № 21-73-20153

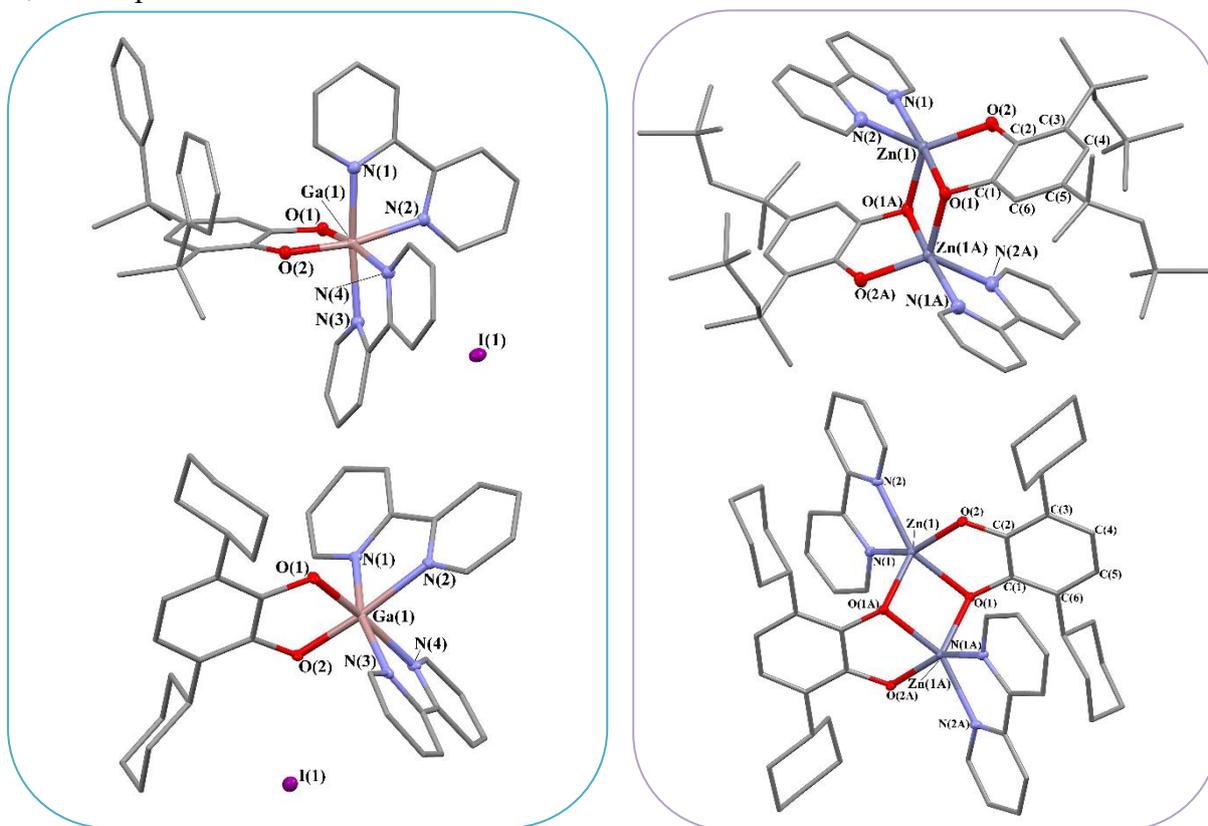
**e-mail:** [chemngpu@gmail.com](mailto:chemngpu@gmail.com)

## СТРУКТУРНЫЕ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ ОСОБЕННОСТИ КАТЕХОЛАТОВ ЦИНКА И ГАЛЛИЯ НА ОСНОВЕ ПРОСТРАНСТВЕННО-ЗАТРУДНЕННЫХ *o*-ХИНОНОВ С ДИПИДИЛЬНЫМИ ЛИГАНДАМИ

Малеева А. В., Пискунов А. В.

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

В рамках развития направления по поиску комплексов с внутримолекулярным межлигандным переносом заряда/электрона, поглощающих в видимой и ближней ИК-областях, получены новые катехолаты непереходных металлов на основе пространственно-затрудненных *o*-хинонов с координированными на металлоцентр 2,2'-дипиридилными лигандами.



По данным РСА комплексы цинка представляют собой димеры, в случае производных галлия происходит образованием моноядерных ионных соединений с выносом атома йода из координационной сферы металла. По данным УФ-спектроскопии некоторые из синтезированных комплексов демонстрируют полосу переноса заряда с максимумом в районе 500 нм.

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке Совета по президентским грантам государственной поддержки молодых российских ученых и государственной поддержки ведущих научных школ (номер проекта 403.2022.1.3).

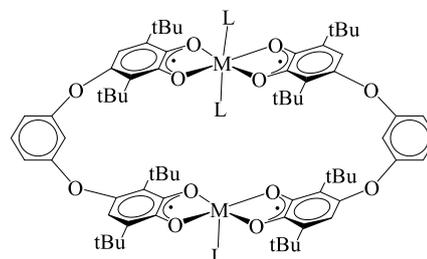
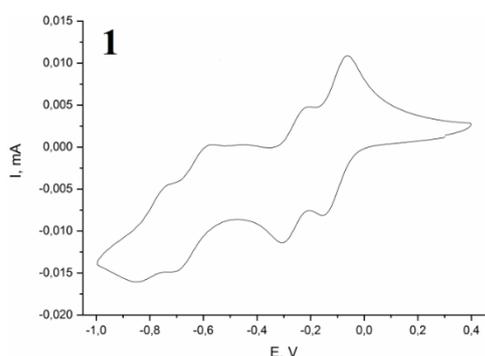
e-mail: [arina@iomc.ras.ru](mailto:arina@iomc.ras.ru)

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛАМАКРОЦИКЛОВ 3D-РЯДА НА ОСНОВЕ ДИ-О-ХИНОНА С РЕЗОРЦИНОВЫМ МОСТИКОМ

Мартьянов К. А., Черкасова А. В., Черкасов В. К., Куропатов В.А.

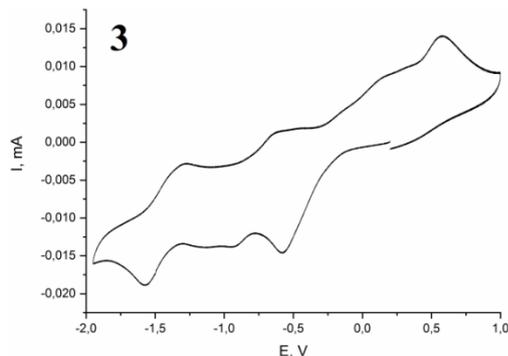
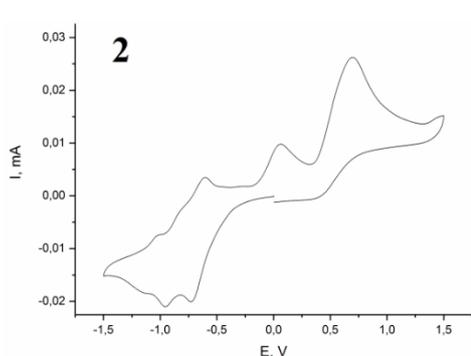
Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Нижний Новгород

На основе ди-о-хинона с резорциновым мостиком были синтезированы гетероспиновые металломакроциклы **1-3**, содержащие два кофациально расположенных фрагмента бис(о-семихинолятов) меди(II), кобальта(II) и никеля(II). Редокс-свойства металломакроциклов были изучены методом циклической вольтамперометрии. Исследование ЦВА выявило для комплекса **1** четыре квазиобратимых одноэлектронных восстановления. Рассматриваемые процессы можно интерпретировать как лиганд-центрированные: первые две волны (-0.11 В и -0.25 В) соответствуют восстановлениям каждого фрагмента  $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{SQ})_2$  до  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{SQ})(\text{Cat})]^-$ , в то время как процессы при -0.64 В и -0.79 В соответствуют образованию частиц  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Cat})_2]^{2-}$ .



- 1: M = Cu, L = THF  
2: M = Ni, L = Et<sub>2</sub>O  
3: M = Co, L = Et<sub>2</sub>O

Электрохимическое восстановление комплекса **2**, содержащего два фрагмента  $\text{Ni}^{\text{II}}(\text{SQ})_2$ , протекает в три стадии при  $E_p = -0.73$  В,  $E_p = -0.96$  В и  $E_p = -1.16$  В. Первый наблюдаемый процесс можно отнести к двухэлектронному лиганд-центрированному переходу, приводящему к образованию двух кофациальных  $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{SQ})(\text{Cat})]^-$ -звеньев. Последние две волны соответствуют последующему восстановлению обоих фрагментов  $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{SQ})(\text{Cat})]^-$  до  $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{Cat})_2]^{2-}$ . Для макроцикла **3** помимо лиганд-центрированных процессов наблюдалась квазиобратимая волна восстановления при  $E_p = -1.58$  В, которая может быть предположительно отнесена к переходу  $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{I}}$ .



**Благодарности:** Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 22-13-00373)

e-mail: [konmart@iomc.ras.ru](mailto:konmart@iomc.ras.ru)

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ОКСИДА УГЛЕРОДА (IV), ФИКСИРОВАННОГО ГИДРИДОМ АЛЮМИНИЯ НА ОСНОВЕ АЦЕНАФТЕН-1,2-ДИИМИНА, С ДИМЕТИЛСУЛЬФИДБОРАНОМ И АММИАКОМ

Москалев М. В., Базанов А. А., Скатова А. А., Федюшкин И. Л.

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

Современные промышленные процессы вызывают рост эмиссии оксида углерода (IV) в окружающую среду, что приводит к усилению парникового эффекта и увеличению рисков возникновения ряда экологических и социально-экономических проблем. Однако молекула CO<sub>2</sub> представляет собой возобновляемый источник углерода, что привлекает внимание исследователей для поиска способов связывания и каталитической трансформации оксида углерода (IV) в ценные химические соединения, например, углеводороды, этанол, циклические карбонаты и др. При этом в настоящее время наблюдается существенный интерес к использованию для этих целей комплексов металлов главных подгрупп.

В настоящей работе мы сообщаем о реакциях бисформатного аценафтен-1,2-дииминового комплекса алюминия [(Ar<sup>BIG</sup>-bian)Al(μ-OC(H)O)<sub>2</sub>Li(thf)<sub>2</sub>] (**1**) (Ar<sup>BIG</sup>-bian = 1,2-бис[(2,6-добензгидрил-4-метилфенил)имино]аценафтен), образующегося за счет связывания диоксида углерода гидридом алюминия [(Ar<sup>BIG</sup>-bian)Al(H)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>[Li(thf)<sub>4</sub>]<sup>+</sup>, с боран-диметилсульфидом и аммиаком. Реакция **1** с BH<sub>3</sub>·SMe<sub>2</sub> (1:1) в толуоле вызывает гидроборирование одной форматной группы, образуя комплекс [(Ar<sup>BIG</sup>-bian)Al(μ-OC(H)O)(OB(H)OCH<sub>3</sub>)Li(thf)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (**2**) (Схема 1.). Взаимодействие **1** и BH<sub>3</sub>·SMe<sub>2</sub> (1:2) приводит к восстановлению обеих форматных групп и образованию комплекса [(Ar<sup>BIG</sup>-bian)Al(OBOCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>OLi<sub>2</sub>(thf)<sub>2</sub>BH<sub>4</sub>]<sub>2</sub> (**3**), (CH<sub>3</sub>OBO)<sub>3</sub> и соединения [(Ar<sup>BIG</sup>-bian)AlOCH<sub>3</sub>]. Реакция **1** с 1 эквивалентом NH<sub>3</sub> в ТГФ дает аддукт [(Ar<sup>BIG</sup>-bian)Al(NH<sub>3</sub>)(μ-OC(H)O)<sub>2</sub>Li(thf)<sub>2</sub>] (**4**), в котором ключевые связи **1** не подверглись аммонолизу.

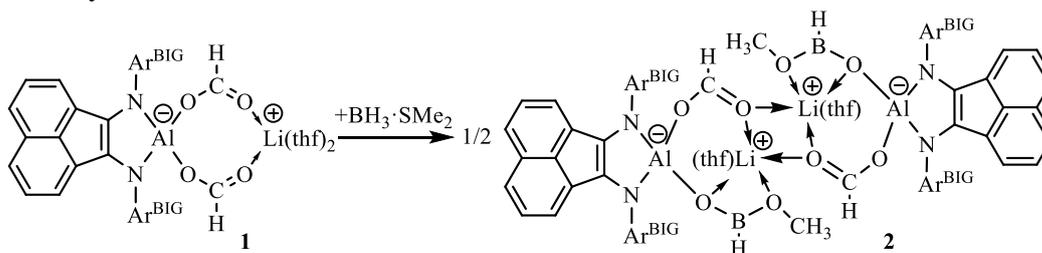


Схема 1.

**Благодарности:** Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 20-13-00052, <https://rscf.ru/project/20-13-00052>)

**e-mail:** [moskalevmv@iomc.ras.ru](mailto:moskalevmv@iomc.ras.ru)

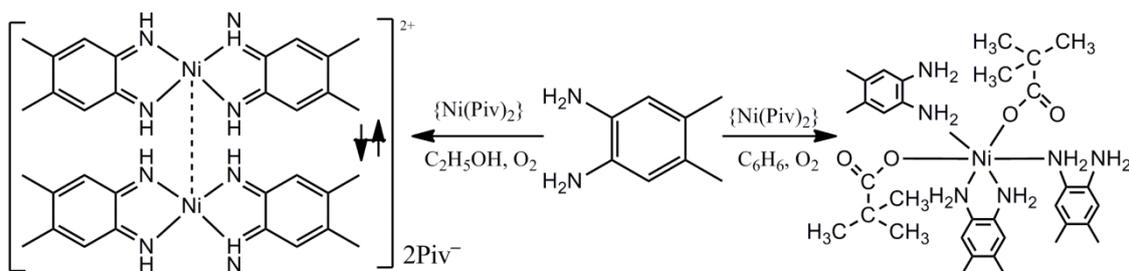
## ГЕТЕРОСПИНОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ Ni(II), Co(II) И Fe(II) НА ОСНОВЕ РЕДОКС-АКТИВНЫХ ДИИМИНОВЫХ ЛИГАНДОВ

Николаевский С. А., Ямбулатов Д. С., Сидоров А. А., Кискин М. А., Ерёменко И. Л.

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

В докладе будут представлены результаты исследования реакционной способности 4,5-диметил-1,2-фенилендиамина ( $H_2L$ ) по отношению к комплексу  $[Ni(Piv)_2]_n$ , а также 1,2-бис-[(2,6-диизопропилфенил)имино]аценафтена (dpp-BIAN) по отношению к  $CoI_2$  и  $FeI_2$ .

Показано, что взаимодействие  $H_2L$  с  $[Ni(Piv)_2]_n$  в этаноле в присутствии кислорода воздуха приводит к трансформации лиганда в дииминосемихиноновую  $\pi$ -радикальную форму с последующим формированием диамагнитного соединения  $[Ni(IVQ)_2]_2(Piv)_2$  (IVQ-дииминобензохинон) кластерного типа со слабым взаимодействием металл-металл (Ni...Ni 2.81 Å). В то же время, замена растворителя с этанола на бензол приводит к образованию нейтрального аминокомплекса  $[NiL_3(Piv)_2]$ .



Реакция dpp-BIAN и иодида железа(II) в ацетонитриле привела к новому комплексу  $[(dpp-BIAN)Fe^{II}I_2]$  [1]. Продуктом двухэлектронного восстановления комплекса  $[(dpp-BIAN)Fe^{II}I_2]$  в растворе  $CH_2Cl_2$  по данным комбинированного исследования методами ЭПР и ЦВА является парамагнитный гетероспиновый комплекс  $[(dpp-BIAN)^-FeI]$ .

В докладе будут представлены результаты по синтезу, исследованию строения, магнитных и редокс-свойств, указанных выше и родственных соединений.

[1] D. S. Yambulatov, S. A. Nikolaevskii, M. A. Kiskin, K. V. Kholin, M. N. Khrizanforov, Yu. G. Budnikova, K. A. Babeshkin, N. N. Efimov, A. S. Goloveshkin, V. K. Imshennik, Yu. V. Maksimov, E. M. Kadilenko, N. P. Gritsan, I. L. Eremenko, *Molecules*, **2021**, *26*, 2998.

[2] D. S. Yambulatov, S. A. Nikolaevskii, M. A. Kiskin, T. V. Magdesieva, O. A. Levitskiy, D. V. Korchagin, N. N. Efimov, P. N. Vasil'ev, A. S. Goloveshkin, A. A. Sidorov, I. L. Eremenko, *Molecules*, **2020**, *25*, 2054.

**Благодарности:** Работа частично поддержана грантом РФФ 19-13-00436.

e-mail: [sanikol@igic.ru](mailto:sanikol@igic.ru)

## 3d И 3d-4f КАРБОКСИЛАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ С N-ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМИ КАРБЕНАМИ

Николаевский С. А., Ямбулатов Д. С., Рубцова И. К., Кискин М. А., Ерёменко И. Л.

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

N-гетероциклические карбены (NHC) являются важным типом лигандов в современной координационной и металлоорганической химии. Большинство исследований, касающихся комплексов NHC, посвящено их каталитической активности, в то время как другие функциональные свойства часто остаются в тени. Недавно было обнаружено, что линейные NHC-содержащие комплексы Co(II) являются мономолекулярными магнитами (SMM) с рекордными операционными параметрами. Несмотря на это, использование NHC-лигандов до сих пор не является систематическим подходом к дизайну новых магнитоактивных соединений. С другой стороны, карбоксилатные лиганды широко используются для дизайна новых SMM. В то же время карбоксилатные комплексы переходных металлов с NHC в качестве вспомогательных лигандов являются малоизученным классом соединений.

Недавно нами синтезированы систематические серии 3d и 3d-4f карбоксилатных комплексов с N-гетероциклическими карбенами (Рис. 1). В докладе будут обсуждены особенности методологии синтеза [1–3], строения и магнитных свойств (особенно в переменных магнитных полях) этих соединений.

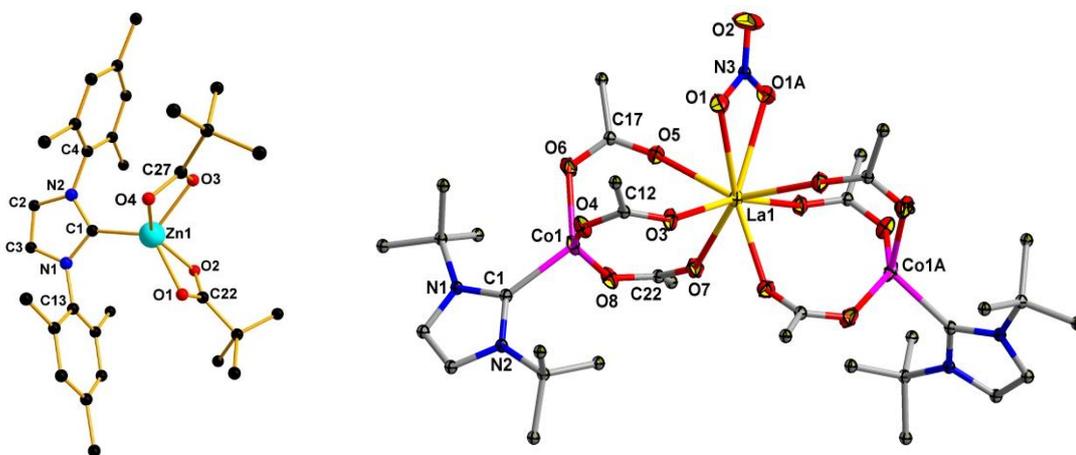


Рисунок 1. Примеры 3d и 3d-4f пивалатов переходных металлов с NHC-лигандами

- [1] S.A. Nikolaevskii, P.A. Petrov, T.S. Sukhikh et al., *Inorg Chim. Acta*, **2020**, 508, 119643.  
[2] D.S. Yambulatov, P.A. Petrov, Yu.V. Nelyubina et al., *Mendeleev Commun.*, **2020**, 30, 293.  
[3] D.S. Yambulatov, S.A. Nikolaevskii, M.A. Shmelev et al., *Mendeleev Commun.*, **2021**, 31, 624.

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант 19-13-00436(П)).

**e-mail:** [sanikol@igic.ras.ru](mailto:sanikol@igic.ras.ru)

## НОВЫЕ СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ МОНОЯДЕРНЫХ КАРБОКСИЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПЛАТИНЫ(II)

Панина М. В.,<sup>a,б</sup> Якушев И. А.<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва

<sup>б</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва

Изучение карбоксилатно-мостиковых моноядерных комплексов платины(II) представляет интерес в связи с потенциальной ценностью полученных соединений как гомогенных катализаторов [1] и удобных прекурсоров для синтеза полиметаллических систем — прекурсоров нанесенных каталитически активных наноматериалов [2].

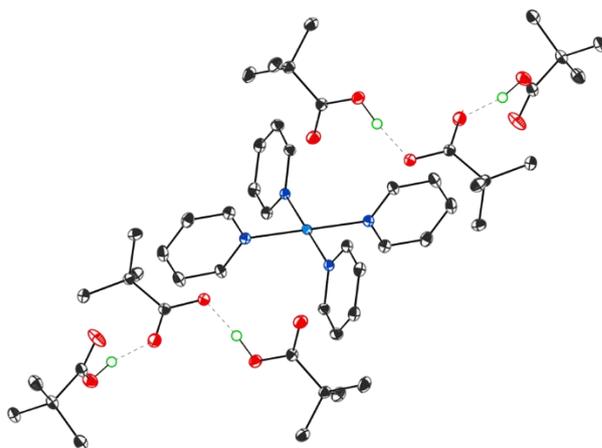


Рисунок 1. Структура катионно-анионного  
[PtPy<sub>4</sub>](OOC'Bu)<sub>2</sub>·4HOOC'Bu·3C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>

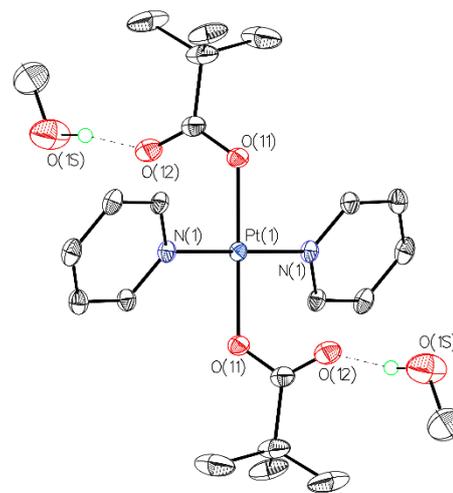


Рисунок 2. Структура  
молекулярного  
[PtPy<sub>2</sub>(OOCCMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]·2MeOH

Однако в отличие от структурно близких комплексов палладия, моноядерные карбоксилатные комплексы платины(II) часто являются труднодоступными соединениями, так как их получение из платиновой сини Pt(OOCCMe)<sub>2,25</sub> [3], кристаллического соединения, в котором платина находится в промежуточных степенях окисления — наиболее простого, но малореакционноспособного источника платины, сопряжено с синтетическими сложностями и как правило низкими выходами. В связи с этим применяются различные обходные пути синтеза карбоксилатных комплексов платины(II). Одним из них может являться синтез катионно-анионных соединений, которые в ходе дальнейших химических превращений образуют как моноядерные молекулярные структуры, так и биметаллические системы.

### Литература:

1. Hu Y., Wang C. // *Acta Phys. Chim. Sinica*. Vol. 35. No. 9. 2019. pp. 913-922.
2. Wang S. et. al. // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. Vol. 6. No. 15. 2014. pp. 12429-12435.
3. Cherkashina N.V. et. al. // *Inorg. Chem*. Vol. 53. No. 16. 2014. pp. 8397-8406.

**Благодарности:** Работа выполнена в рамках государственного задания ИОХ РАН.

**e-mail:** [maaria381@gmail.com](mailto:maaria381@gmail.com)

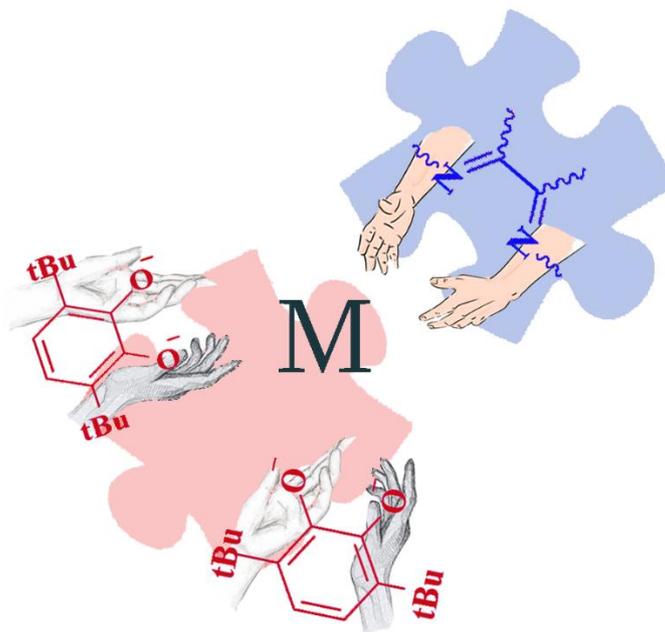
## ПЕРЕНОС ЗАРЯДА ЛИГАНД-ЛИГАНД В КОМПЛЕКСАХ МЕТАЛЛОВ НА ОСНОВЕ КАТЕХОЛАТНЫХ И ДИИМИНОВЫХ ЛИГАНДОВ

Пискунов А. В., Малеева А. В., Трофимова О. Ю., Пашанова К. И., Ершова И. В.,  
Арсеньева К. В., Климашевская А. В.

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

Зародившись в глубокой древности как домашнее ремесло, химия красителей получила заслуженное признание и широчайшее промышленное применение, работая на самые разнообразные запросы общества и делая нашу жизнь немислимой без существования красителей (текстильная, пищевая, косметическая, лакокрасочная промышленность и т.д.). В настоящее время поиск новых эффективных красителей, отвечающих вновь возникающим задачам, остается одной из наиболее востребованных областей химии, в которой задействован целый ряд различных технологий для получения и конструирования огромного набора хромофорных соединений и материалов.

В представленном докладе рассматриваются аспекты молекулярного дизайна металлокомплексов, содержащих донорные катехолатные и акцепторные дииминные лиганды, для получения хромофоров LL'CT. Показаны возможности тонкой настройки энергии переноса заряда при регулировании электронных свойств донора и акцептора. Обсуждаются проблемы замены металлов платиновой группы в качестве комплексообразователей на другие переходные и непереходные элементы.



**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 22-13-00351)

e-mail: [pial@iomc.ras.ru](mailto:pial@iomc.ras.ru)

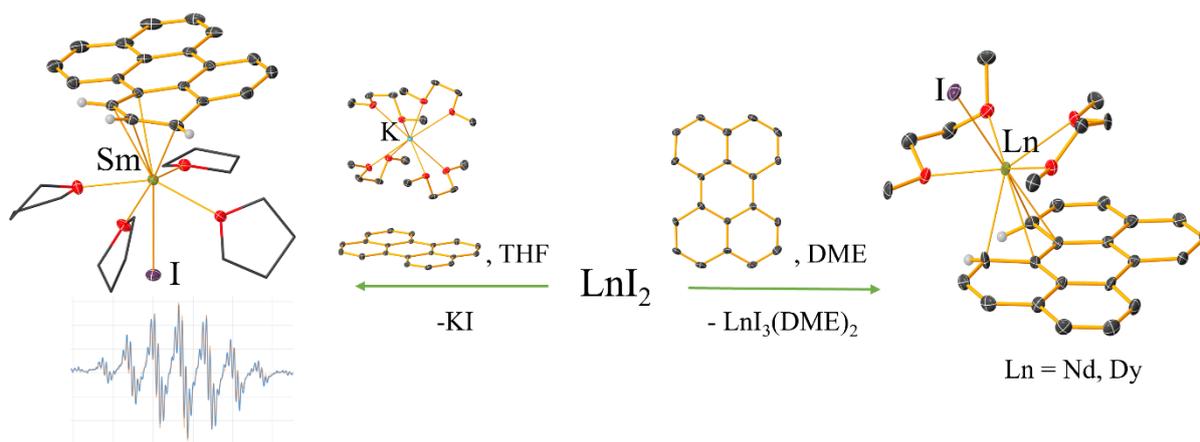
## КОМПЛЕКСЫ ДВУХ- И ТРЕХВАЛЕНТНЫХ ЛАНТАНОИДОВ С ПЕРИЛЕНОМ

Полякова С. К., Балашова Т. В., Баранов Е. В., Бочкарев М. Н.

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

Металлокомплексы перилена обладают яркими люминесцентными свойствами благодаря чему находят широкое применение в передовых областях фотоники и электроники. Несмотря на растущий интерес к полициклическим ароматическим лигандам, комплексы лантаноидов с периленом до начала настоящих исследований не были получены.

Комплексы неодима и диспрозия с периленом  $\text{LnI(Per)(DME)}_2$  получены по реакциям восстановления перилена диодидами диспрозия  $\text{DyI}_2$  и неодима  $\text{NdI}_2$  в растворе ДМЕ при  $-45^\circ\text{C}$ . Реакция протекает через стадию диспропорционирования с образованием высокоактивной молекулы  $\text{LnI}$ , которая вступает в реакцию с периленом. По данным РСА в комплексах атом металла связан с ядром перилена через диеновый фрагмент по  $\eta^4$ -типу. Соединения проявили лиганд-центрированную фотолюминесценцию в области 440-700 нм.



Диодид самария не восстанавливает перилен, поэтому для получения периленового комплекса самария была использована реакция метатезиса  $\text{K(Per)}$  и  $\text{SmI}_2$ . Калиевую соль периленового лиганда, используемую в качестве прекурсора в дальнейших превращениях, получали восстановлением перилена металлическим калием в ДМЭ или ТГФ. По данным РСА, в комплексе  $\text{SmI(Per)(THF)}_4$  периленовый лиганд координируется на  $\text{Sm}$  через одно ароматическое кольцо по  $\eta^4$ -типу, что отличается от типа координации в комплексах  $\text{Dy}$  и  $\text{Nd}$ . В полученном соединении самарий имеет степень окисления +2, а перилен находится в форме анион-радикала, что подтверждается наличием ЭПР-спектра, данными спектроскопии поглощения, фотолюминесцентными свойствами и квантово-химическими расчетами. Спектр фотолюминесценции  $\text{SmI(Per)(THF)}_4$  содержит широкую полосу f-d-эмиссии иона  $\text{Sm}^{2+}$  в области 659-850 нм.

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 22-23-00547).

e-mail: [spqrzl6968@gmail.com](mailto:spqrzl6968@gmail.com)

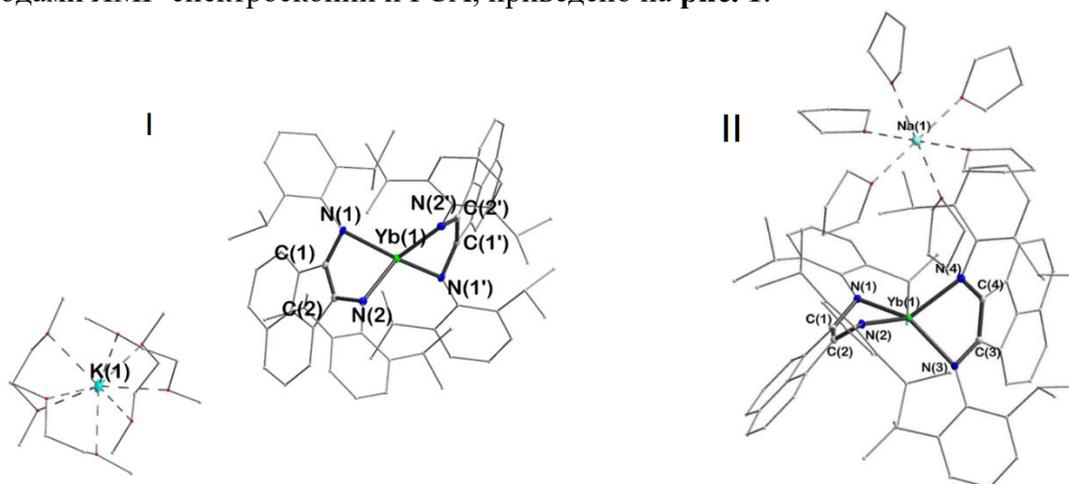
## СТРОЕНИЕ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА АТ-КОМПЛЕКСОВ ИТТЕРБИЯ С DPP-BIAN

Разборов Д. А., Додонов В. А., Федюшкин И. Л.

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

Редокс активные лиганды, в частности 1,2-бис[(2,6-диизопропилфенил)имино]аценафтен (dpp-bian), интересны возможностью синтеза на их основе комплексов с регулируемой реакционной способностью, за счет возможности обратимого переноса электрона с металла на лиганд и наоборот. Особое внимание в работах последних лет уделяется ат-комплексам лантаноидов, которые часто демонстрируют уникальные структурные мотивы, а также способны выступать как молекулярные магниты, или даже как активные катализаторы реакций гидросилирования алкинов, энантиоселективного гидроаминирования алкенов.

Данная работа посвящена синтезу и свойствам ряда новых иттербиевых комплексов, так при взаимодействии известного ранее соединения [(dpp-bian)Yb] с нейтральным dpp-bian в присутствии щелочных металлов (Na, K) образуются ат-комплексы [(dpp-bian)<sub>2</sub>Yb][K(DME)<sub>4</sub>] (**I**) и [(dpp-bian)<sub>2</sub>Yb][Na(THF)<sub>6</sub>] (**II**). Их строение, установленное методами ЯМР-спектроскопии и РСА, приведено на **рис. 1**.



**Рис. 1.** Молекулярные структуры комплексов **I** и **II** соответственно. Тепловые эллипсоиды 30% вероятности. Атомы водорода не показаны.

Данные комплексы интересны способностью давать большой набор относительно хорошо разрешенных сигналов в ЯМР-спектрах, позволяющих соотнести их с протонами, в то время как предыдущие попытки зарегистрировать спектрограммы для комплексов dpp-bian, содержащих Yb<sup>3+</sup>, были безуспешны. [1]

[1] V.A. Dodonov, V.M. Makarov, M.N. Zemnyukova, D.A. Razborov, E.V. Baranov, A.S. Bogomyakov, V.I. Ovcharenko, I.L. Fedushkin, *Organometallics*, 2023, 42, 18, 2558–2567, DOI: 10.1021/acs.organomet.2c00640.

**Благодарности:** Работа выполнена при поддержке РФФ (проект № 21-73-20153) с использованием оборудования центра коллективного пользования «Аналитический центр ИМХ РАН» при поддержке гранта "Обеспечение развития материально-технической инфраструктуры центров коллективного пользования научным оборудованием" (RF--2296.61321X0017).

**e-mail:** [dodonov@iomc.ras.ru](mailto:dodonov@iomc.ras.ru), [razborov@iomc.ras.ru](mailto:razborov@iomc.ras.ru), [igorfed@iomc.ras.ru](mailto:igorfed@iomc.ras.ru)

## ВЫСОКОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЙ 3D MOF С КУБИЧЕСКОЙ СТРУКТУРОЙ НА ОСНОВЕ ТЕТРАЦИАНИДОБОРАТНЫХ АНИОНОВ И КАТИОНОВ $\text{Eu}^{2+}$

Рогожин А. Ф., Ильичев В. И., Силантьева Л. И., Бочкарев М. Н.

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

Люминесцентное поведение  $\text{Eu}^{2+}$  характеризуется широкополосной металл-центрированной эмиссией, вызванной  $f-d$  характером электронных переходов. Длина волны люминесценции напрямую зависит от координационного окружения металла. Координационные соединения  $\text{Eu}^{2+}$  находят применение в качестве электролюминесцентных материалов, фоторедокс катализаторов и люминесцентных термометров.

С целью получения новых люминесцентных соединений  $\text{Eu}^{2+}$  была проведена реакция  $\text{EuI}_2(\text{THF})_2$  с  $\text{NH}_4[\text{B}(\text{CN})_4]$  в THF. В результате реакции был получен 3D MOF (Metal-Organic Framework) состава  $[\text{Eu}[\text{B}(\text{CN})_4]_2]_n$  с выходом кристаллического продукта 39%. Рентгеноструктурный анализ показал, что данный MOF имеет кубическую решетку алмазного типа (Рис. 1а).

$[\text{Eu}[\text{B}(\text{CN})_4]_2]_n$  обладает яркой красной люминесценцией  $\text{Eu}^{2+}$  с максимумом при длине волны 640 нм (Рис. 1б) и временем жизни возбужденного состояния 450 мкс. Абсолютный квантовый выход фотолюминесценции составил 79 %.

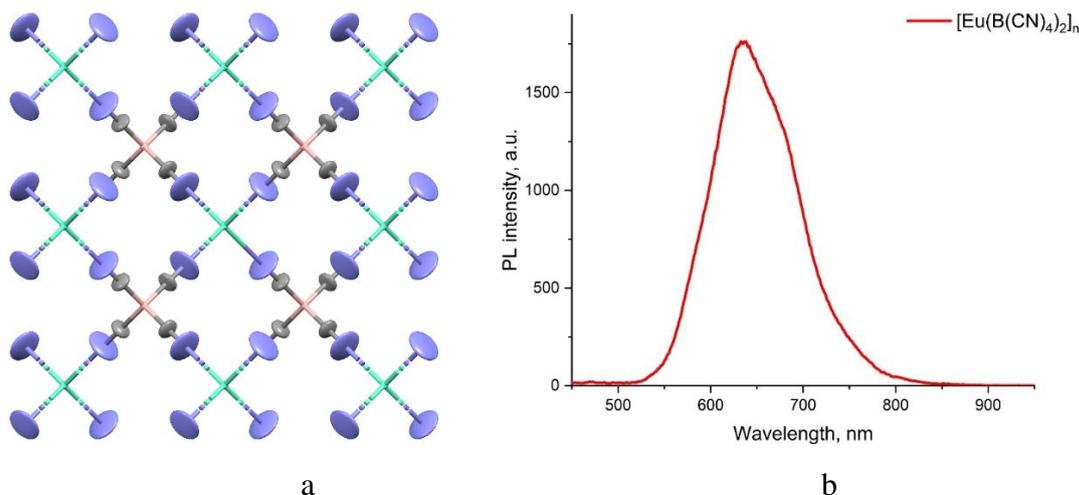


Рис. 1. Молекулярная структура и спектр ФЛ  $[\text{Eu}[\text{B}(\text{CN})_4]_2]_n$ ,  $\lambda_{\text{ex}} = 405$  нм.

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РНФ № 20-73-10115

**e-mail:** [atonrog@gmail.com](mailto:atonrog@gmail.com)

## ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КОМПЛЕКСЫ С МЕТАЛЛООСТОВОМ $\{Co_2Li_2\}$ НА ОСНОВЕ АНИОНОВ МОНОКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

Рубцова И. К., Николаевский С. А., Воронина Ю. К., Бабешкин К. А., Ефимов Н. Н.,  
Кискин М. А., Ерёменко И. Л.

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

Направленный дизайн молекулярных магнитов является одним из актуальных направлений современной координационной и металлоорганической химии, благодаря возможности применения данных соединений в технологиях сверхплотной записи, хранения и сверхбыстрой обработки информации, квантовых вычислениях, спинтронике и магнитном охлаждении.

Гетерометаллические карбоксилатные комплексы являются перспективными объектами для дизайна магнитных материалов. Направленная сборка гетерометаллических комплексов за счет использования мостиковых карбоксилатных лигандов и дополнительных N-донорных лигандов, блокирующих формирование координационных полимеров, является одним из наиболее удобных и часто используемых методов синтеза полиядерных соединений.

Гетерометаллические комплексы с металлоостовом  $\{Co_2Li_2\}$  являются доступными и перспективными системами для создания мономолекулярных магнитов, т.к. диамагнитные катионы лития позволяют разносить парамагнитные катионы кобальта в пространстве, создавая эффект диамагнитного разбавления на молекулярном уровне, что может оказывать положительное влияние на эффективность соответствующих молекулярных магнитов.

Были синтезированы тетраядерные гетерометаллические комплексы с металлоостовом  $\{Co_2Li_2\}$  на основе анионов 3,5-ди-трет-бутилбензойной, 3-цианобензойной и 4-цианобензойной кислот состава  $[Co_2Li_2(bzo)_6(bpy)_2] \cdot MeCN$  и  $[Co_2Li_2(3-cba)_6(quin)_2]$  и  $[Co_2Li_2(4-cba)_6(quin)_2] \cdot 2MeCN$ .

Была осуществлена серия двухстадийных синтезов, направленных на получение гетерометаллических комплексов с N-гетероциклическими карбенами состава  $[Co_2Li_2(RCOO)_6(NHC)_2]$  ( $RCOO = piv, bzo$ ;  $NHC = IPr, ItBu$ ).

Несмотря на использование абсолютных растворителей и техники Шленка, в реакциях комплекса  $[Co_2Li_2(piv)_6(py)_2]$  с IPr и ItBu были получены продукты состава  $(HIPr)_2[Co_2Li_2(\mu^2-piv)_6(\kappa^1-piv)_2]$  и  $(HItBu)_2[Co_2Li_2(\mu^2-piv)_6(\kappa^1-piv)_2]$ , в которых на одну дианионную структурную единицу  $[Co_2Li_2(piv)_8]^{2-}$  приходится два катиона  $HIPr^+$  и  $HItBu^+$  соответственно, образовавшихся в следствие протонирования молекул N-гетероциклического карбена. В то же время, действием N-гетероциклического карбена IPr на исходное соединение состава  $[Co_2Li_2(bzo)_6(py)_2]$  удалось выделить целевой продукт  $[Co_2Li_2(bzo)_6(IPr)_2]$ .

В результате проведенных магнетохимических исследований установлено, что все полученные комплексы являются молекулярными магнитами.

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант 19-13-00436-П).

**e-mail:** [i.rubczowa2014@yandex.ru](mailto:i.rubczowa2014@yandex.ru)

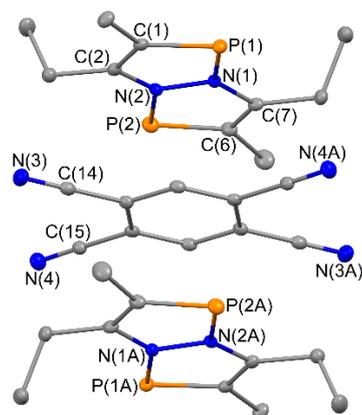
## ПРИМЕНЕНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ИНВАРИОМА ДЛЯ ОЦЕНКИ ПЕРЕНОСА ЗАРЯДА В СЭНДВИЧЕВЫХ СОЕДИНЕНИЯХ

Румянцев Р. В., Фукин Г. К., Черкасов А. В., Баранов Е. В., Козлова Е. А., Корнев А. Н.

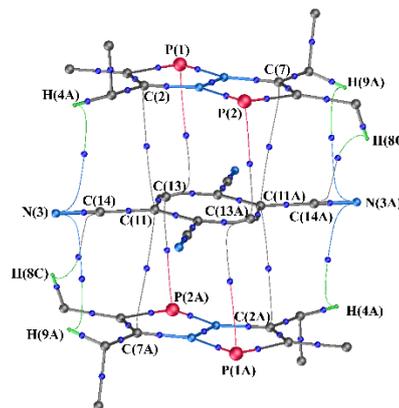
*Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Нижний Новгород*

За,6а-Диаза-1,4-дифосфапенталены (DDP) реагируют с известными органическими акцепторами, такими как 1,2,4,5-тетрацианобензол (TCNB), с образованием сэндвичевых комплексов состава DDP-TCNB-DDP (Рис. 1а) [1]. Продукты реакции имеют насыщенную тёмно-фиолетовую окраску, которая может свидетельствовать о реализации в кристалле переноса заряда с молекул DDP на молекулу TCNB. Как правило, в подобных комплексах с переносом заряда (КПЗ) наблюдается изменение геометрии акцептора [2], однако в исследуемом соединении наблюдаются промежуточные геометрические характеристики TCNB. Для того, чтобы исследовать распределение зарядов в кристалле нами были проведены экспериментально-теоретические расчёты электронной плотности в кристалле на базе модели кристаллического инвариома [3].

Анализ топологии электронной плотности показал многочисленные взаимодействия между молекулами DDP и TCNB (Рис. 1б). Исследование зарядов атомов свидетельствует о том, что каждая молекула TCNB является акцептором  $\sim 0.3e$  от двух молекул DDP.



(а) Молекулярное строение КПЗ DDP-TCNB-DDP



(б) Экспериментально-теоретический молекулярный граф КПЗ DDP-TCNB-DDP.

- [1]. N. Zolotareva, V. Sushev, Yu. Panova, A. Khristolyubova, M. Grishin, R. Romyantsev, G. Fukin, and A. Kornev, *ChemPlusChem*, **2023**, 88, e202200438.  
[2]. J. Lefebvre, G. Odou, M. Muller, A. Mierzejewski, T. Luty, *Acta Crystallogr. Sect. B*, **1989**, 45, 323–336.  
[3]. G.K. Fukin and A.V. Cherkasov, *Mendeleev Commun.*, **2021**, 31, 182–184.

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант № 21-13-00336, <https://rscf.ru/project/21-13-00336/>. Рентгеноструктурные исследования проводились с использованием оборудования центра коллективного пользования «Аналитический центр ИМХ РАН».

e-mail: [romanrum@iomc.ras.ru](mailto:romanrum@iomc.ras.ru)

## КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ЦИНКА-КАЛЬЦИЯ С О- ДОНОРНЫМИ ЛИГАНДАМИ: СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ

Самулионис А. С., Мельников С. Н., Николаевский С. А., Кискин М. А.,  
Ерёменко И. Л.

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

Развитие методов синтеза координационных соединений, сочетающих несколько типов металлов в одной молекуле, является актуальным направлением современной координационной химии. Такие комплексы, называемые гетерометаллическими, в последние три десятилетия активно исследуются специалистами в области фундаментальной химии.

Относительно малоисследованным классом объектов в химии гетерометаллических координационных соединений являются соединения 3d-металлов и кальция. Интерес к молекулярным комплексам, содержащим ионы  $Zn^{2+}$  и  $Ca^{2+}$ , преимущественно связан с их способностью выступать в качестве вторичных строительных блоков в синтезе гетерометаллических металл-органических координационных полимеров (МОКП или MOF от англ. Metal-Organic Frameworks), обладающих ценными сорбционными свойствами.

Разработаны методики синтеза гетерометаллических карбоксилатных координационных соединений с металлостовом  $\{Zn_2Ca\}$ . Получена систематическая серия координационных соединений общей формулы  $[Zn_2Ca(piv)_6(L)_2]$  ( $piv = (CH_3)_3CCOO$ ,  $L = MeOH, EtOH, n-PrOH, THF$ ), а также координационный полимер  $[Zn_2Ca(piv)_6]_n$ . Строение всех соединений однозначно установлено методом рентгеноструктурного анализа. Для соединения  $[Zn_2Ca(Piv)_6(EtOH)_2]$  обнаружен фазовый переход с широким температурным гистерезисом. Методом ИК спектроскопии показано, что выдерживание образцов соединений  $[Zn_2Ca(piv)_6(L)_2]$  на воздухе при комнатной температуре приводит к декоординации молекул лигандов  $L$  и образованию полимера  $[Zn_2Ca(piv)_6]_n$ , при этом вымачивание образцов полимера в соответствующих спиртах приводит к повторному образованию комплексов  $[Zn_2Ca(piv)_6(L)_2]$ .

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант 19-13-00436).

**e-mail:** [aleksandrasamulionis@gmail.com](mailto:aleksandrasamulionis@gmail.com)

## ГЕТЕРОБИМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КОМПЛЕКСЫ КАЛЬЦИЯ И ИТТЕРБИЯ (Са/К, Yb/К) В МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОМ ГИДРОАМИНИРОВАНИИ ДВОЙНЫХ СВЯЗЕЙ

Селихов А. Н.,<sup>а</sup> Трифонов А. А.<sup>а,б</sup>

<sup>а</sup>Институт металлоорганической химии им. Г. А. Разуваева РАН, Нижний Новгород

<sup>б</sup>Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва

Амины и их функционализированные производные представляют собой широко распространенные структурные фрагменты большого числа природных соединений, лекарственных препаратов и сложных молекул, выполняющих разнообразные биологические функции. Поэтому разработка новых методов образования связей С-N, безусловно, является актуальной задачей. Межмолекулярное гидроаминирование - фундаментальный химический процесс присоединения N-H связей азотсодержащих субстратов к кратным связям ненасыщенных соединений с электрофильными свойствами: алкенов, ацетиленов, диеновых углеводородов, сопряженных енинов, протекающий в 100% атом-экономном режиме в присутствии катализатора. В настоящей работе были синтезированы гетеробиметаллические бензгидрильные комплексы кальция и иттербия в виде контактных ионных пар  $[(p-tBuC_6H_4)_2CH]_3MK$  (M = Yb, Ca). В структуре комплексов отсутствуют координированные основания Льюиса. Комплекс кальция продемонстрировал беспрецедентную каталитическую активность в межмолекулярном гидроаминировании олефинов, в которых двойная связь сопряжена с ароматическим кольцом [1]. Комплекс позволяет осуществлять гидроаминирование с широким кругом первичных и вторичных аминов. Впервые осуществлен каскад превращений: гидроаминирование/гидроаминоалкилирование стирола с простейшим аммиаком.

[1] A. N. Selikhov, A. V. Cherkasov, Yu. V. Nelyubina, A. A. Trifonov, *ACS Catal.*, **2023**, *13*, 12582–12590.

**Благодарности:** работа выполнена при поддержке РФФ, проект № 23-73-10148.

**e-mail:** [alselikhov89@yandex.ru](mailto:alselikhov89@yandex.ru)

## КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ЩЕЛОЧНЫХ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ НА ОСНОВЕ НОВОГО ЦЕНТРОСИММЕТРИЧНОГО ХЛОРЗАМЕЩЕННОГО БИС(2-МЕРКАПТООКСАЗОЛА). СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ОСОБЕННОСТИ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

Силантьева Л. И., Рогожин А. Ф., Ильичев В. И., Бочкарев М. Н.

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

Одним из трендов в современной науке является получение MOF (Metal Organic Framework) с заданными характеристиками и свойствами. Люминесцентные MOF находят широкое применение в таких областях как сцинтилляторы, люминесцентные сенсоры, материалы для нелинейной оптики и прочих. MOF на основе лантаноидов являются особенно перспективными объектами, благодаря уникальному сочетанию оптических свойств самих лантаноидов и преимуществ MOF, обеспечивающих возможность влияния структурных факторов на люминесцентные свойства конечного полимера.

С целью получения новых координационных полимеров на основе лантаноидов нами был синтезирован дитопный центросимметричный органический лиганд, содержащий оксазольные гетероциклы - бензо[1,2-d:4,5-d']дихлор[3,6]-бисоксазол-2,6(3H,7H)-дитион ( $H_2(Dmbo^{Cl})$ ) в соответствии со схемой 1.

Было показано, что депротонированный лиганд  $Dmbo^{Cl}$  образует нелюминесцентные молекулярные комплексы с щелочными металлами (Li, Na), в то время как с лантаноидами (Nd, Yb) образуются ионные комплексы состава  $[Ln(DMSO)_8][Dmbo^{Cl}]_{1.5}$ , демонстрирующие умеренную металл-центрированную фотолюминесценцию в ближнем инфракрасном диапазоне. Как оказалось, координационные полимеры с таким лигандом не образуются, по-видимому, этому препятствует хлорный заместитель в бензольном кольце. Строение ионного комплекса  $[Nd(DMSO)_8][Dmbo^{Cl}]_{1.5}$  было установлено методом рентгеноструктурного анализа.

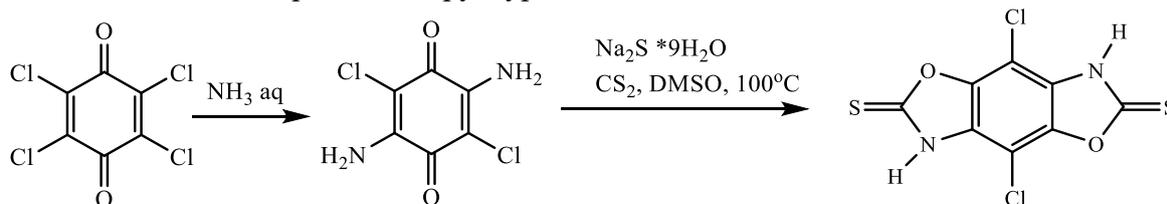


Схема 1. Синтез  $H_2(Dmbo^{Cl})$

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РФФ № 20-73-10115

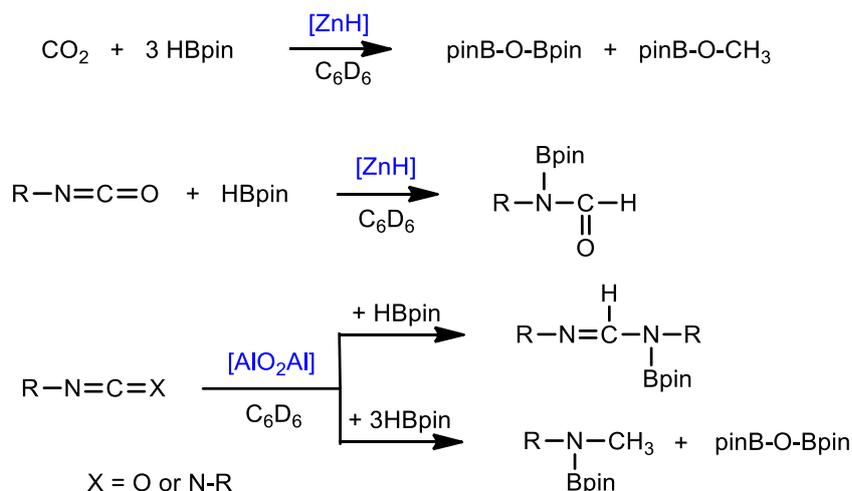
**e-mail:** [blinova.li@iomc.ras.ru](mailto:blinova.li@iomc.ras.ru)

## ПРЕВРАЩЕНИЯ ГЕТЕРОАЛЛЕНОВ НА ДИИМИНОВЫХ КОМПЛЕКСАХ ЦИНКА И АЛЮМИНИЯ

Скатова А. А., Копцева Т. С., Москалев М. В., Федюшкин И. Л.

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

Для решения актуальной проблемы использования диоксида углерода и его изоэлектронных аналогов в качестве доступных источников ценного химического сырья реализованы разнообразные пути селективного гидроборирования  $\text{CO}_2$ , изоцианатов и карбодиимидов с участием дииминовых комплексов алюминия и цинка. Показано, что варьирование пространственной загруженности дииминового лиганда наряду с использованием различных боранов позволяет проводить реакции восстановления в нужном направлении с высокими выходами [1]. Так, восстановление диоксида углерода пинаколбораном HBpin (pin =  $\text{O}_2\text{C}_2(\text{CH}_3)_4$ ) в присутствии гидроксида цинка  $[(\text{dpp-bian})\text{Zn}(\mu\text{-H})_2]$  (dpp-bian = 1,2-бис[(2,6-диизопропилфенил)имино]аценафтен) (10 моль. %) приводит к количественному образованию pinBOBpin и pinBOCH<sub>3</sub> за 3 часа при 80 °С, а гидроборирование циклогексилоцианата пинаколбораном (1:1) в присутствии этого соединения (1 моль. %) протекает при комнатной температуре селективно со скоростью смешения реагентов с образованием N-(борил)формамида [2]. Оксид алюминия  $[(\text{dpp-bian})\text{Al}(\mu_2\text{-O})_2\text{Al}(\text{dpp-bian})]$  (5 моль. %) эффективно катализирует гидроборирование изоцианатов и карбодиимидов пинаколбораном при 100 °С [3].



1. T.S. Koptseva, M.V. Moskalev, A.A. Skatova, R.V. Romyantsev, I.L. Fedushkin. *Inorg. Chem.* **2022**, *61*, 206;
2. В.Г. Соколов, А.А. Скатова, М.В. Москалев, Е.В. Баранов, И.Л. Федюшкин. *Изв. АН. Сер. хим.*, **2023**, *72*, в печати;
3. T.S. Koptseva, A.A. Skatova, S. Yu. Ketkov, E.A. Rychagova, R.V. Romyantsev, I.L. Fedushkin. *Organometallics*, **2023**, *42*, 123.

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 20-13-00052, <https://rscf.ru/project/20-13-00052/>).

**e-mail:** [skatova@iomc.ras.ru](mailto:skatova@iomc.ras.ru)

## КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА НОВОГО ЦИКЛОМЕТАЛЛИРОВАННОГО АЦЕТАТНОГО КОМПЛЕКСА Pt<sup>+2</sup> С 2-ФЕНИЛПИРИДИНОМ

Сосунов Е. А.,<sup>а,б</sup> Якушев И. А.

<sup>а</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва

<sup>б</sup>Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева, Москва

Различные циклометаллированные комплексы платины представляют широкий интерес в современной неорганической химии, ввиду возможности применения физических свойств полученных веществ в различных технических областях, таких как изготовление OLED дисплеев [1,2]. Благодаря химической модификации различных комплексов, из-за воздействия различных стерических и электронных эффектов возможно варьировать физические свойства получаемых веществ. Один из возможных типов монометаллических циклометаллированных соединений Pt<sup>+2</sup> являются карбоксилатные комплексы. Ввиду доступности и распространённости различных карбоновых кислот возможно создание ряда веществ, обладающих различными электронными взаимодействиями, а также стерическими затруднениями, что позволит варьировать физические свойства в зависимости от состава комплекса.

Ацетатный комплекс вида (ppy)Pt(Py)(OAc) проявляет люминесцентные свойства под воздействием ультрафиолетового излучения.

Полученное соединение (рис 1) кристаллизуется в пространственной группе  $P2_1/c$  моноклинной сингонии. Атом платины сохраняет плоско-квадратное строение, в котором пиридиновый фрагмент расположен в транс-положении к атому азоту 2-фенилпиридина, а ацетатный лиганд находится в транс-положении к связи Pt–C. Молекула пиридина не располагается в плоскости ароматической системы 2-фенилпиридина ввиду стерических затруднений, а ацетатный лиганд располагается перпендикулярно плоскости 2-фенилпиридина. Так же в кристаллической структуре наблюдается  $\pi$ - $\pi$  стеккинговое взаимодействие между фрагментами 2-фенилпиридина (рис 2).

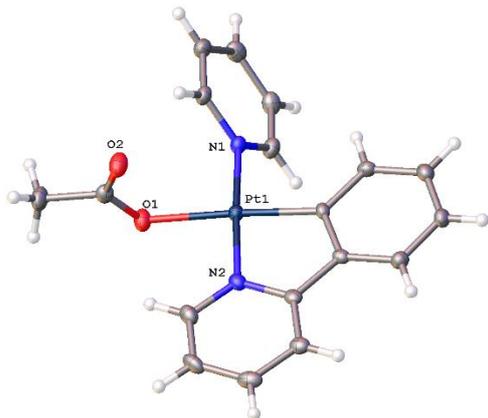


Рис 1. Комплекс (ppy)Pt(Py)(OAc)

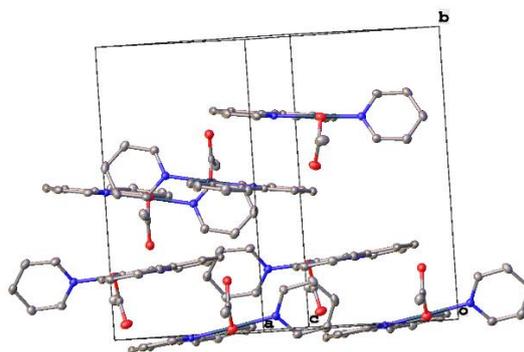


Рис 2.  $\pi$ - $\pi$  стеккинговое взаимодействие

[1] Kang J., Zaen R., Park K.-M. et al. // Crystal Growth & Design 2020. V. 20. № 9. P. 6129.

[2] Katkova S.A., Kozina D.O., Kisel K.S. et al. // Dalton Trans. 2023. V. 52. № 14. P. 4595.

## НОВЫЕ ПОДХОДЫ К СИНТЕЗУ ЦИКЛОМЕТАЛЛИРОВАННЫХ БИЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПАЛЛАДИЯ

Сулимова О. В.,<sup>а,б</sup> Якушев И. А.<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва

<sup>б</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва

Изучение координационных соединений палладия представляет интерес в связи с потенциальной ценностью полученных соединений для использования в качестве каталитически активных материалов [1]. Карбоксилатно-мостиковые биядерные комплексы палладия(II)  $[\text{PdM}(\text{OOCMe})_4]$  (рис. 1) являются более удобными прекурсорами для синтеза моно- и биметаллических [2] комплексов палладия, чем ацетат палладия  $[\text{Pd}_3(\text{OOCMe})_6]$ , за счет высокой реакционной способности данных соединений. При замене ацетатных мостиковых групп на иные карбоксильные группы наблюдается существенное изменение свойств комплексов, а при взаимодействии данных веществ с 2-финилпиридином конечным продуктом являются биядерные циклометаллированные комплексы палладия(II) (рис. 2) [3].

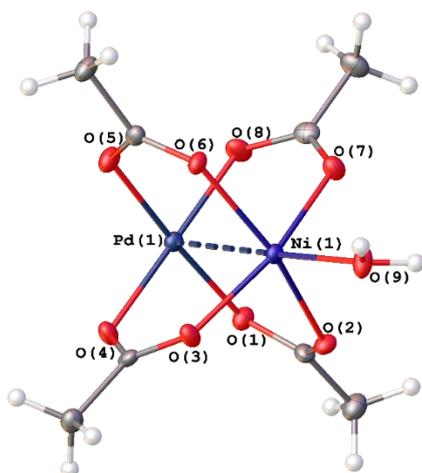


Рисунок 1. Молекулярная структура  $[\text{PdNi}(\mu\text{-OOCCH}_3)_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$

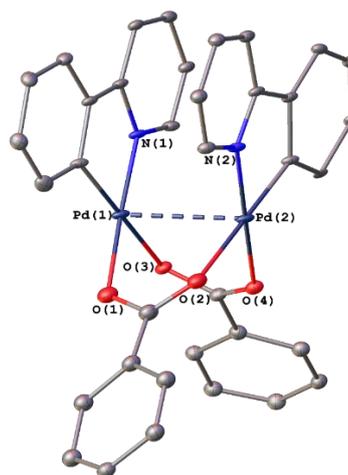


Рисунок 2. Молекулярная структура  $[(2\text{-phpy})\text{Pd}(\mu\text{-OOCCH}_3)_2]_2$

В ряду полученных нами соединений, отличающихся спектральными характеристиками, в зависимости от строения углеводородного хвоста, также наблюдаются люминесцентные свойства, которые в исходном ацетатном комплексе не наблюдаются.

### Литература:

1. Huang G.H. *et. al.* // *Chem. – Eur. J.* Vol. 20. 2014. pp. 5240-5243.
2. Nefedov S.E. *et. al.* // *Polyhedron.* Vol. 28. 2009. pp. 172-180.
3. Makarevich J.E. *et. al.* // *Rus. J. of Inorg. Chem.* Vol. 68. 2023. pp. 1244-1254.

**Благодарности:** Работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН.

**e-mail:** [Olesya.sulimova.2004@mail.ru](mailto:Olesya.sulimova.2004@mail.ru)

## СИНТЕЗ И АНТИРАДИКАЛЬНАЯ АКТИВНОСТЬ ПРОСТРАНСТВЕННО-ЭКРАНИРОВАННЫХ КАТЕХОЛФЕНОЛОВ

Тараканова А. Е.<sup>a</sup>

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

Среди существующих веществ, способных блокировать реакции свободно-радикального окисления и ингибировать радикальную полимеризацию, полифенолы играют ведущую роль за счет нескольких гидроксильных групп в их структуре. Поиск новых соединений, обладающих антирадикальной активностью, наряду с разработкой доступных и экспрессных методов определения их эффективности, в настоящее время является одной из актуальных задач современной медицины, косметологии, пищевой промышленности.

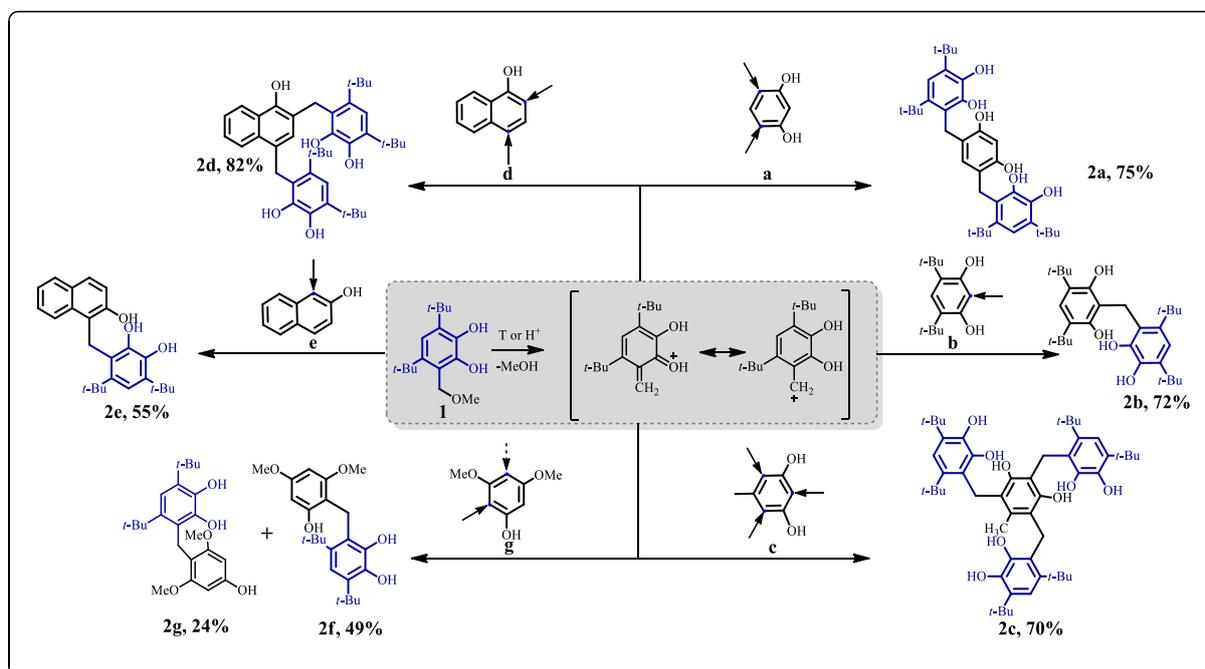


Схема 1

В ходе работы были получены сверхзатрудненные полифенолы, введением в ароматические активированные соединения (резорцин, орцин, 4,6-ди-трет-бутилбензол-1,3-диол и др.) от одного до трех структурных фрагментов 3,5-ди-трет-бутил-6-метиленаметокси-пирокатехина за счет генерируемых из катехолэфира реакционноспособных электрофильных о-хинонметидных частиц, встраивающихся в бензольное кольцо (схема 1). Для полученных соединений была исследована антирадикальная активность по отношению к свободному радикалу 2,2-дифенил-1-пикрилгидразилу (DPPH•).

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект 19-73-10173-П)

**e-mail:** [anasta5ia.tar@yandex.ru](mailto:anasta5ia.tar@yandex.ru)

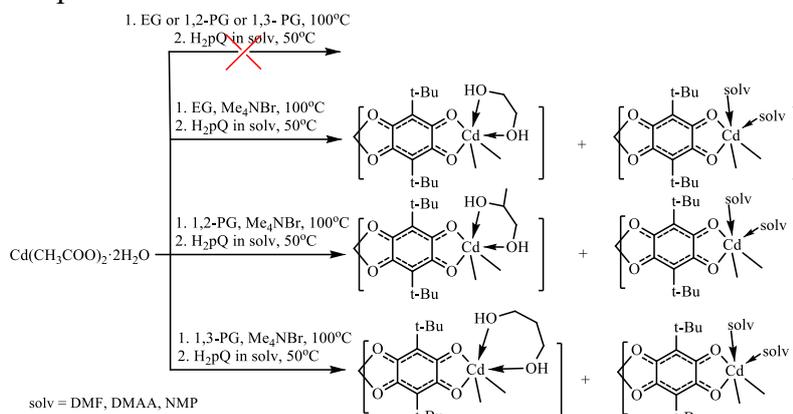
## ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА СТРОЕНИЕ ГЕТЕРОЛЕПТИЧЕСКИХ МЕТАЛЛ-ОГАНИЧЕСКИХ КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ С ЛИГАНДАМИ АНИЛАТНОГО ТИПА

Трофимова О. Ю.

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

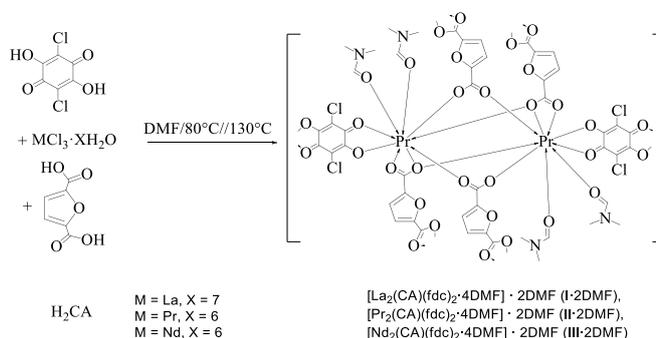
Гетеролептические металл-органические координационные полимеры (МОКП) на основе двух и более анионных лигандов представляют собой особый класс производных, так как могут сочетать в себе свойства систем, образованных каждым из лигандов в отдельности. Гетеролептические системы являются сложными для изучения ввиду необходимости особого подхода для получения конечного монопродукта. Использование различных растворителей, добавок и варьирование температурных режимов позволяют подобрать оптимальные условия для синтеза фазово-чистого продукта, содержащего несколько анионных лигандов в координационном звене полимера.

На примере производных кадмия с анилатными и гликолевыми лигандами показано, что введение в реакционную смесь  $\text{Me}_4\text{NBr}$  приводит к протеканию реакции, которая не идет в его отсутствие.



Однако, кристаллические производные, выделенные из реакционной смеси представляют собой смесь двух МОКП. Дальнейшее варьирование условий не привели к получению фазово-чистого гетеролептического продукта.

Температурный режим в синтезе гетеролептических МОКП имеет особое значение, так как напрямую влияет на скорость реакций. Синтез МОКП лантаноидов на основе хлораниловой и дикарбоновой кислот включает две стадии. На первой происходит формирование гетеролептического окружения звена, а на второй – кристаллизация конечного продукта.



**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект РНФ № 22-23-00750).

e-mail: [Olesya@iomc.ras.ru](mailto:Olesya@iomc.ras.ru)

## рН-СЕНСОРЫ НА ОСНОВЕ ДИОКСОЛЕНОВЫХ ЛИГАНДОВ С ДИАЗАРИЛЬНЫМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ

Цыбушкина А. А.

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,  
Нижний Новгород

В настоящее время одной из важных задач химии координационных соединений является синтез комплексов переходных металлов с о-хиноновыми лигандами. Перспективным является введение в молекулу о-хинонов фотоактивных функциональных групп. Наличие fotocувствительных фрагментов делает возможным применение указанных лигандов в качестве фотопереключателей, способных оказывать влияние на спиновые переходы металлокомплексов на их основе. По реакции 2-гидрокси-3,6-ди-трет-бутил-1,4-бензохинона с арилзамещенными гидразинами получены диоксоленовые лиганды с диазаарильными заместителями.

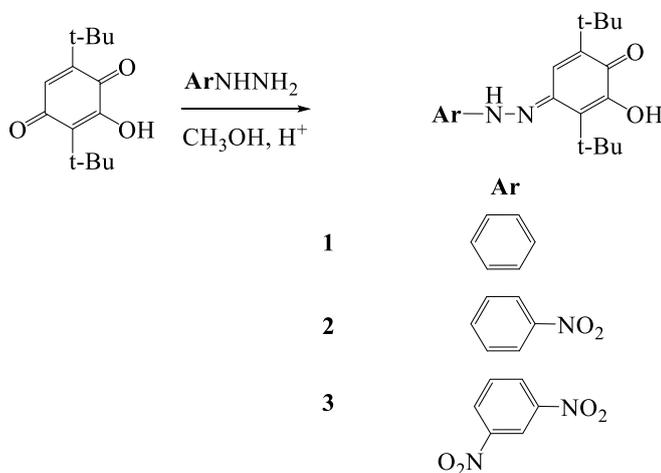


Схема 1. Синтез диоксоленовых лигандов с диазаарильными заместителями

Синтезированные п-иминохиноны **1-3** с гидразоновыми фрагментами переходят в анионную форму при добавлении оснований. Переход сопровождается существенным изменением окраски раствора и является обратимым при добавлении кислоты, что открывает перспективы использования данных соединений в качестве индикаторов.

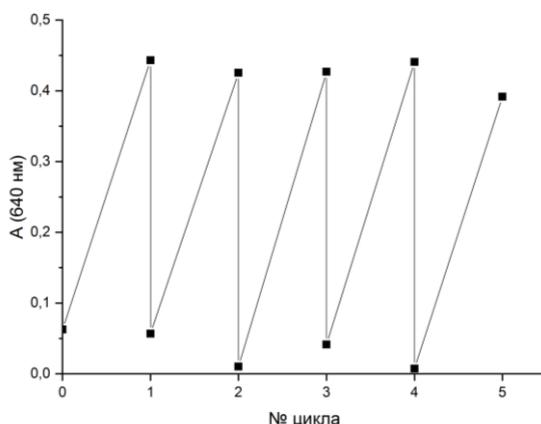


Рисунок 1. Изменение оптической плотности (640 нм) раствора соединения **3** при добавлении кислоты и основания

e-mail: [arina.tsybushkina@mail.ru](mailto:arina.tsybushkina@mail.ru)

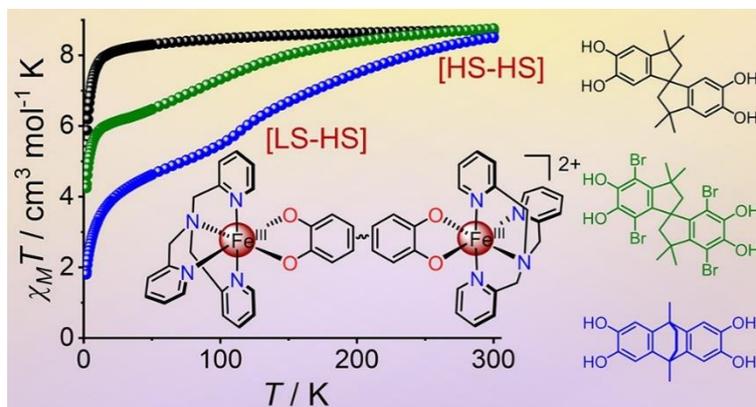
## СПИН-КРОССОВЕР В БИЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСАХ ЖЕЛЕЗА(III) НА ОСНОВЕ БИС(КАТЕХОЛАТНЫХ) МОСТИКОВЫХ ЛИГАНДОВ

Чегерев М. Г.,<sup>a</sup> Старикова А.А.,<sup>a</sup> Джанецки Д.,<sup>b</sup> Боскович К.<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Научно-исследовательский институт физической и органической химии Южного федерального университета, Российская Федерация

<sup>b</sup>Школа химии, Мельбурнский университет, Австралия

Комплексы металлов, демонстрирующие спин-кроссовер (СКО), могут обратимо переключаться между низкоспиновым (LS) и высокоспиновым (HS) состояниями, что открывает большие возможности их применения в сенсорике, дисплеях и молекулярной электронике. Биядерные СКО комплексы, способные претерпевать превращения между [LS-LS], [LS-HS] и [HS-HS] состояниями, обеспечивают ещё больший уровень функциональности. На глубину и характер протекания обратимого СКО в моно- и биядерных комплексах металлов оказывают влияние различные факторы, такие как электронное строение лигандов, внутри- и межмолекулярные взаимодействия. В данной работе нами получена и охарактеризована серия комплексов  $[\{\text{Fe}^{\text{III}}(\text{tpa})\}_2\text{spiro}](\text{PF}_6)_2$ ,  $[\{\text{Fe}^{\text{III}}(\text{tpa})\}_2\text{Br}_4\text{spiro}](\text{PF}_6)_2$  и  $[\{\text{Fe}^{\text{III}}(\text{tpa})\}_2\text{thea}](\text{PF}_6)_2$  (где tpa = трис(2-пиридилметил)амин, spiroH<sub>4</sub> = 3,3,3',3'-тетраметил-1,1'-спиробис(индан)-5,5',6,6'-тетраол, Br<sub>4</sub>spiroH<sub>4</sub> = 3,3,3',3'-тетраметил-1,1'-спиробис(индан)-4,4',7,7'-тетрабром-5,5',6,6'-тетраол, theaH<sub>4</sub> = 2,3,6,7-тетрагидрокси-9,10-диметил-9,10-дигидро-9,10-этаноантрацен), с использованием несопряженных бис(катехолатных) мостиковых лигандов [1]. Все соединения демонстрируют незавершённый СКО с участием [LS-HS] и [HS-HS] состояний, а глубина протекания процесса зависит от выбранного бис-диоксолена.



[1] J.T. Janetzki, M.G. Chegerev, G.K. Gransbury, R.W. Gable, J.K. Clegg, R.J. Mulder, G.N.L. Jameson, A.A. Starikova, C. Boskovic, *Inorg. Chem.*, 2023, 62(38), 15719–15735.

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Государственное задание в сфере научной деятельности, проект № FENW-2023-0017).

e-mail: [mchegerev@sfedu.ru](mailto:mchegerev@sfedu.ru)

## МАГНИТНАЯ БИСТАБИЛЬНОСТЬ В МОНО- И БИЯДЕРНЫХ ДИОКСОЛЕНОВЫХ КОМПЛЕКСАХ КОБАЛЬТА С ПИРИДИЛЬНЫМИ ЛИГАНДАМИ

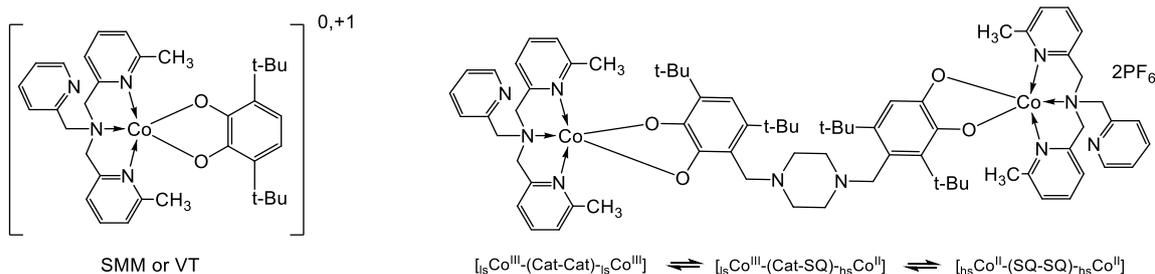
Чегерев М. Г.,<sup>a</sup> Корчагин Д.В.,<sup>b</sup> Стариков А.Г.,<sup>a</sup> Минкин В.И.,<sup>a</sup> Алдошин С.М.<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Научно-исследовательский институт физической и органической химии Южного федерального университета, Российская Федерация

<sup>b</sup>Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, Российская Федерация

Комплексы металлов с редокс-активными лигандами привлекают значительное внимание ученых в течение последних десятилетий. Это обусловлено уникальной способностью подобного рода соединений обратимо изменять свою степень окисления находясь в координационной сфере металлоцентра. Одним из перспективных направлений химии является использование комплексов с парамагнитными лигандами для направленного конструирования полиспиновых систем – строительных блоков молекулярных магнитов.

Нами получена и исследована серия моно- (на основе 3,6-ди-*трет*-бутилпирокатехина) и биядерных (на основе 6,6'-(пиперазин-1,4-диил-бис-(метилен))бис(3,5-ди-*трет*-бутил-1,2-дигидроксибензола)) комплексов кобальта, содержащих тетрадентатный бис(6-метил-2-пиридил)метил-(2-пиридилметил)амин. В зависимости от внешнего заряда системы моноядерные соединения кобальта способны демонстрировать либо медленную релаксацию намагниченности в приложенном поле, либо валентную таутомерию (ВТ), сопровождающуюся обратимым внутримолекулярным переносом электрона между металлоцентром и редокс-активным лигандом [1]. Биядерный комплекс кобальта, содержащий два внешнесферных противоиона PF<sub>6</sub>, претерпевает двухступенчатый ВТ переход в твёрдом состоянии и в растворе.



[1] M.G. Chegerev, D.V. Korchagin, G.V. Shilov, N.N. Efimov, A.G. Starikov, A.V. Piskunov, A.V. Chernyshev, A.N. Bulgakov, V.I. Minkin, A.V. Palii, S.M. Aldoshin, *Dalton Trans.*, 2022, 51 (44), 16876-16889.

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № 075-15-2020-779).

e-mail: [mchegerev@sfnu.ru](mailto:mchegerev@sfnu.ru)

## ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КАРБОКСИЛАТНЫЕ $\{Zn_2Li_2\}$ - И $\{Zn_2Ca\}$ -КОМПЛЕКСЫ С ДОПОЛНИТЕЛЬНЫМИ N-ДОНОРНЫМИ ЛИГАНДАМИ: СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ

Черемисов Ю. К., Николаевский С. А., Воронина Ю. К., Ямбулатов Д. С.,  
Кискин М. А., Ерёмченко И. Л.

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

В направленном синтезе полиядерных и/или гетерометаллических координационных соединений активно используются карбоксилатные лиганды. Их уникальные структурообразующие свойства открывают множество путей к вариации числа атомов металлов в целевых комплексных соединениях, а также позволяют управлять тонкими особенностями геометрии координационных полиэдров. Всё это в конечном счёте позволяет осуществлять молекулярный дизайн новых соединений с заранее заданными свойствами.

Значительная часть гомо- и гетерометаллических координационных соединений на основе карбоксилатных лигандов характеризуется полимерной структурой. Использование вспомогательных лигандов с N-, O-, N.O- и другими донорными центрами как правило предотвращает образование координационных полимеров. Би- и полидентатные лиганды 1,4-диазабутадиенового типа (DAD) являются перспективным классом органических соединений, используемым для синтеза комплексов с ярко выраженными оптическими, магнитными и каталитическими свойствами. При этом потенциал DAD-лигандов в синтезе карбоксилатных комплексов практически не изучен. Комплексы металлов, содержащие в одной молекуле карбоксилатные лиганды и DAD представлены в литературе ограниченным кругом работ. При этом информация о гетерометаллических карбоксилатных соединениях с DAD отсутствует в Кембриджском банке структурных данных.

В результате проведённых исследований осуществлён синтез новых гетерометаллических соединений состава  $[Zn_2Li_2(Piv)_6(L)]_n$ ,  $[Zn_2Li_2(Piv)_6(L)_2]$ ,  $[Zn_2Ca(Piv)_6(L)_2]$ ,  $[Zn_2Ca(Piv)_6(L)]_n$  (L— лиганд диазабутадиенового типа).

Строение всех новых соединений однозначно установлено методом рентгеноструктурного анализа.

Показано, что в полученных соединениях диазабутадиеновые лиганды принимают транс-конфигурацию.

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант 19-13-00436).

e-mail: [jul.cheremisov@gmail.com](mailto:jul.cheremisov@gmail.com)

## РЕШЕНИЕ ПРОБЛЕМЫ ВЫСОКОЙ ОСТАТОЧНОЙ ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ НА АТОМЕ МЕТАЛЛА В КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЯХ

Черкасов А. В., Фукин Г. К., Румянцев Р. В.

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

Одной из проблем при выполнении прецизионных рентгеноструктурных исследований (РСИ) координационных и металлоорганических соединений является высокий остаточный пик электронной плотности (ЭП) на атоме металла. Причиной этого могут быть трудности, связанные с корректным учётом поглощения, неупругого рассеяния или экстинкции рентгеновских лучей электронами кристаллической решетки. Так, максимум остаточной ЭП на атомах лантаноидов в отдельных случаях достигает  $10 \text{ e}/\text{Å}^3$ , в результате чего топологические характеристики ЭП могут быть определены некорректно. Авторами было предложено использовать в таких случаях фиксированные характеристики атома металла ( $P_{\text{val}}$ ,  $P_{\text{lm}}$ ,  $k$ ,  $k'$ ), теоретически рассчитанные непосредственно для координационной сферы металлоцентра в исследуемом соединении, уточняя при этом электронные характеристики остальных атомов из экспериментальных данных.

В рамках данной работы было выполнено прецизионное рентгеноструктурное исследование комплексов хлорида тербия(III)  $[\text{Tb}(\text{Trm})\text{Cl}_3] \cdot 2\text{MeCN}$  (**1**) и нитрата иттербия(III)  $[\text{Yb}(\text{Trm})(\text{NO}_3)_3] \cdot \text{MeCN}$  (**2**) с триспиразолметаном (Trm).<sup>1,2</sup> С практической точки зрения интерес к этому классу комплексов обусловлен их потенциальными магнитными и люминисцентными свойствами. В рамках теории Р. Бейдера «Атомы в молекулах» для комплекса **1** было проведено сравнение топологических характеристик ЭП ( $\nu(r)$ ,  $\rho(r)$ ,  $\nabla^2\rho(r)$ ,  $h_e(r)$ , атомные заряды и объёмы) в координационной сфере атома металла, полученных экспериментальным и экспериментально-теоретическим методами, а также выполнен анализ межмолекулярных взаимодействий. Было показано, что экспериментально-теоретическая модель корректно воспроизводит полученные экспериментально данные. Таким образом, использование предложенного подхода позволит избежать трудностей с высокими максимумами остаточной ЭП на атомах металлов в координационных соединениях при проведении прецизионных РСИ и получить достоверные данные о распределении ЭП в них.

[1] G.K. Fukin et al., *Mendeleev Commun.*, **2022**, 32(2), 202-204

[2] D.M. Lyubov et al., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2023**, 26, e202300292

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке фонда РФФ (грант № 21–13-00336). Авторы выражают благодарность чл.-корр. РАН А.А. Трифонову, к.х.н. Д.М. Любову и всем сотрудникам Лаборатории металлокомплексного катализа ИМХ РАН за предоставленные для исследований монокристаллические образцы.

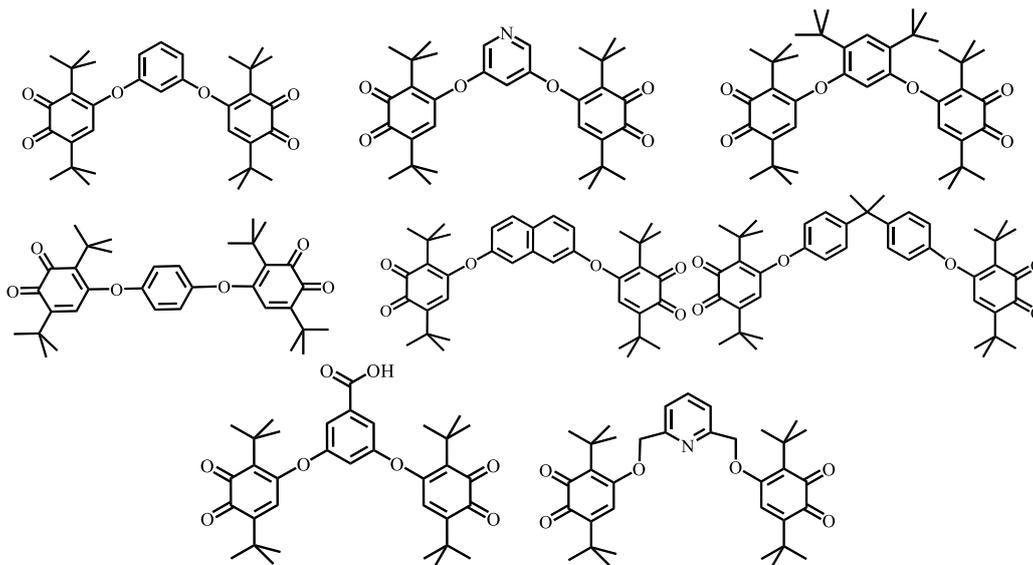
e-mail: [ach@iomc.ras.ru](mailto:ach@iomc.ras.ru)

## НОВЫЕ РЕДОКС-АКТИВНЫЕ БИС-ДИОКСОЛЕНЫ В САМОСБОРКЕ "КЛЕТКА"- ПОДОБНЫХ КОФАЦИАЛЬНЫХ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ

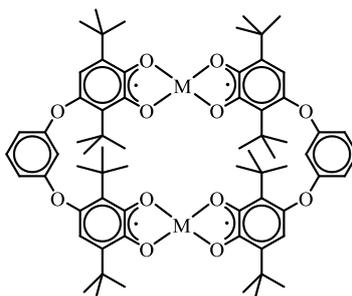
Черкасова А. В., Черкасов В. К.

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

По реакции нуклеофильного замещения 4-хлор-3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохинона с некоторыми двухатомными фенолами получена серия новых дитопных бис-*о*-хинонов.



На основе дитопного бис-диоксоленового лиганда с резорциновым мостиком синтезированы биядерные металломакроциклы меди, никеля и кобальта. Полученные комплексы являются первыми примерами редокс-активных систем с кофациальным (face-to-face) положением металлов. Топологию таких соединений можно описать как «открытую клетку», способную инкапсулировать различные молекулы растворителя в качестве гостевых лигандов.



Предполагается, что такая топология позволяет субстратам соответствующих размеров, проникающим во внутреннюю полость комплекса, удерживаться там не только за счёт координационного взаимодействия с металлоцентрами, но и благодаря межмолекулярным взаимодействиям атомов субстрата и атомов внутренней полости комплекса.

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 22-13-00373)

**e-mail:** [kanna@iomc.ras.ru](mailto:kanna@iomc.ras.ru)

## 1,4-ДИАЗА-1,3-БУТАДИЕНОВЫЕ ЛИГАНДЫ КАК НЕОБЫЧНЫЕ ЛИНКЕРЫ ДЛЯ ПОСТРОЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ПОЛИМЕРОВ

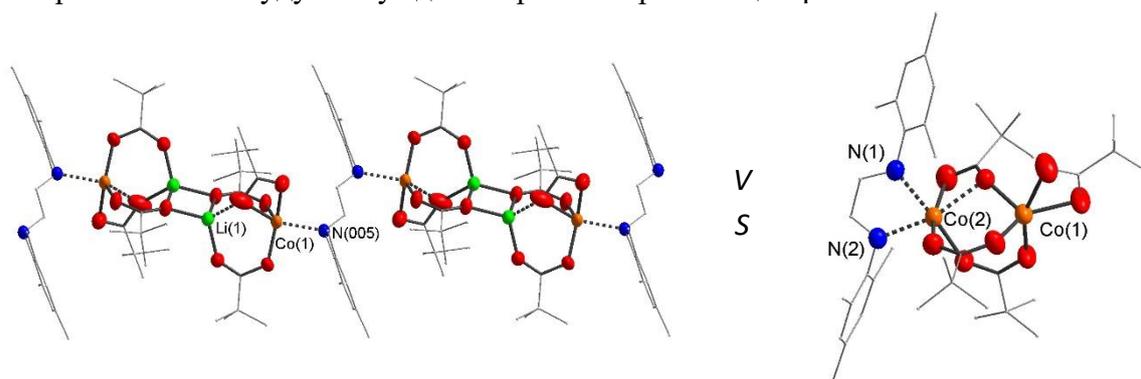
Ямбулатов Д. С., Николаевский С. А., Шмелёв М. А., Воронина Ю. К., Кискин М. А.,  
Бабешкин К. А., Ефимов Н. Н., Ерёмченко И. Л.

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

Диазобутадиены относятся к классу редокс-активных лигандов - могут обратимо принимать до двух электронов, образуя анион-радикал или дианион, 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) на дииминный лиганд приводит к улучшению характеристик мономолекулярного магнита [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 диазадиены. Мы полагаем, что сочетание двух факторов - электронной лабильности дииминов и разнообразия структурных форм карбоксилатов могут привести к созданию новых материалов с управляемыми физическими свойствами. В ходе доклада будет подробно изложена возможность использования дииминных лигандов в качестве мостиковых лигандов. Синтез комплексов, их строение, и некоторые свойства будут обсуждены в рамках презентации работы.



[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](mailto:yambulatov@yandex.ru)

- Алдошин С.М., 60  
Арсеньев М. В., 6, 18, 19  
Арсеньева К. В., 44  
Бабешкин К. А., 48, 64  
Базанов А. А., 7, 40  
Базякина Н. Л., 8  
Балашова Т. В., 45  
Баранов Е. В., 9, 12, 18, 45, 49  
Барышникова С. В., 9  
Богачев М. А., 10  
Богомяков А. С., 12  
Болотин Д. С., 11  
Боскович К., 59  
Бочкарев М. Н., 23, 45, 47, 52  
Бубнов М. П., 12, 26  
Воронина Ю. К., 48, 61, 64  
Галиуллина Д. Р., 13  
Голенкова О. А., 35  
Гришин М. Д., 14  
Гурина Г. А., 15, 33  
Джанецки Д., 59  
Додонов В. А., 16, 17, 32, 37, 46  
Дружков Н. О., 30  
Ерёменко И. Л., 41, 42, 48, 50, 61, 64  
Ермолин И. Д., 36  
Ершова И. В., 44  
Ефимов Н. Н., 48, 64  
Жеребцов М. А., 18  
Жиганшина Э. Р., 6, 19  
Жигулин Г. Ю., 20  
Забродина Г. С., 24  
Закария Х. А., 21  
Зверева Ю. В., 35  
Золотарева Н. В., 14, 22  
Золотухин А. А., 12  
Ильичев В. А., 23  
Ильичев В. И., 47, 52  
Каткова М. А., 24  
Кетков С. Ю., 24, 25, 35  
Кискин М. А., 41, 42, 48, 50, 61, 64  
Климашевская А. В., 44  
Кожанов К. А., 12, 26  
Козлова Е. А., 49  
Колеватов Д. С., 27  
Копцева Т. С., 28, 53  
Корнев А. Н., 14, 22, 29, 49  
Корчагин Д.В., 60  
Кочерова Т. Н., 30  
Кочина А. О., 8  
Кочнева И. М., 17  
Кошелев И. В., 31  
Крюченкова А. А., 16, 32  
Куропатов В.А., 39  
Кушнерова О. А., 16, 17  
Лапшин И. В., 33  
Литвинов А. М., 35  
Лукина Д. А., 34  
Лукоянов А. Н., 35  
Любов Д. М., 21, 36  
Макаров В. М., 37  
Малеева А. В., 38, 44  
Маркин Г. В., 35  
Мартьянов К. А., 39  
Мельников С. Н., 50  
Мельникова В. А., 17  
Минкин В.И., 60  
Москалев М. В., 40, 53  
Николаевский С. А., 41, 42, 48, 50, 61, 64  
Панина М. В., 43  
Пашанова К. И., 44  
Пискунов А. В., 38, 44  
Полякова С. К., 45  
Прокофьева Д. Д., 36  
Разборов Д. А., 37, 46  
Рогожин А. Ф., 23, 47, 52  
Рубцова И. К., 42, 48  
Румянцев Р. В., 12, 24, 49, 62  
Рычагова Е.А., 25  
Самулионис А. С., 50  
Селихов А. Н., 10, 31, 51  
Сидоров А. А., 41  
Силантьева Л. И., 47, 52  
Скатова А. А., 34, 40, 53  
Сковородко А. А., 7  
Сосунов Е. А., 54  
Стариков А.Г., 60  
Старикова А.А., 59  
Сулимова О. В., 55  
Тараканова А. Е., 56  
Трифонов А. А., 10, 15, 21, 31, 33, 36, 51  
Трофимова О. Ю., 44, 57  
Федюшкин И. Л., 8, 16, 28, 32, 34, 37, 40, 46, 53  
Фомина И. Г., 20  
Фукин Г. К., 9, 49, 62  
Хамалетдинова Н. М., 18  
Цыбушкина А. А., 58  
Чегерев М. Г., 59, 60  
Черемисов Ю. К., 61  
Черкасов А. В., 49, 62  
Черкасова А. В., 39, 63  
Чесноков С. А., 6, 18, 19  
Шмелёв М. А., 64  
Якушев И. А., 43, 54, 55  
Ямбулатов Д. С., 41, 42, 61, 64