

Всероссийская конференция с международным участием



РАЗУВАЕВСКИЕ ЧТЕНИЯ 2025

Посвящается 130-летию со дня рождения академика
Григория Алексеевича Разуваева

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

14 – 19 сентября 2025
Нижний Новгород

Всероссийская конференция с
международным участием

VIII Разуваевские чтения

Нижний Новгород, 14–19 сентября, 2025

ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ

академик РАН И.Л. Федюшкин (председатель)

академик РАН С.М. Алдошин

академик РАН В.И. Минкин

академик РАН В.П. Анаников

академик РАН А.М. Музафаров

академик РАН С.О. Бачурин

чл.-корр. РАН А.В. Пискунов

академик РАН И.П. Белецкая

академик РАН О.Г. Синяшин

академик РАН Ю.Г. Горбунова

академик РАН П.А. Стороженко

академик РАН М.П. Егоров

академик РАН А.О. Терентьев

академик РАН И.Л. Ерёменко

чл.-корр. РАН А.А. Трифонов

чл.-корр. РАН А.А. Карасик

академик РАН В.П. Федин

академик РАН В.Ю. Кукушкин

чл.-корр. РАН А.Ю. Фёдоров

академик РАН А.В. Кучин

академик РАН В.Н. Чарушин

д.х.н. В.А. Куропатов

КОНФЕРЕНЦИЯ ПРОХОДИТ ПРИ ПОДДЕРЖКЕ



СЛАВКОНД
кондитерская фабрика



ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ

БОР-НЕЙТРОНОЗАХВАТНАЯ ТЕРАПИЯ РАКА. ХИМИЧЕСКИЙ АСПЕКТ, ПРОБЛЕМЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ

В.Брегадзе

*Институт элементоорганических соединений имени А.Н. Несмеянова,
Москва, Россия*

Исследователи многих стран заинтересовались проблемой бор-нейтронозахватной терапии (БНЗТ) рака почти сразу после открытия нейтрона. Однако сложность заключалась в том, что для создания необходимого пучка нейтронов нужно было использовать ядерный реактор, что затруднительно в условиях современных перенаселённых городов. Альтернативное решение вопроса заключается в создании тандемного ускорителя нового типа, который генерирует сильный ток 2 МэВ-ных протонов, выбивающих нейтроны из специальной мишени, разработанной в нашей стране усилиями физиков из Института ядерной физики имени Г.И. Будкера СО РАН [1].

Однако внедрение и развитие метода БНЗТ в значительной мере сдерживается и отсутствием достаточного количества препаратов адресной доставки бора, отличающихся избирательностью накопления в опухоли, низкой токсичностью и содержанием большого количества атомов бора, а также возможностью отслеживания препарата в организме. Большинство публикаций по данной теме содержит синтез и исследования производных, содержащих в качестве борной компоненты полиэдрические гидриды бора (*клозо*-додекаборат, карборан или бис(дикарболлид) кобальта), которые связаны с различными биологически активными молекулами, такими как холестерин, куркумин и т.д. [2,3]. Однако, существует крайняя необходимость в принципиально новых БНЗТ-агентах, поэтому целесообразно создавать мультикомпонентные борсодержащие производные, способные флуоресцировать и отслеживать накопление препарата в опухолевых клетках для дальнейшего лечения методом бор-нейтронозахватной терапией (БНЗТ) рака [4]. Таким образом, в представленном докладе будет отражена разработка методов синтеза производных полиэдрических гидридов бора с биологически активными молекулами, в том числе BODIPY, которые способны не только накапливаться в раковых клетках, а также флуоресцировать, тем самым открывая возможность отслеживать бор в биологической среде. Таким образом, в докладе будут продемонстрированы методы и подходы к синтезу борсодержащих производных и представлены результаты, которые вносят значительный вклад в разработку препаратов для бор-нейтронозахватной терапии рака.

[1] С.Ю.Таскаев, Ускорительный источник нейтронов VITA, **2024**, МОСКВА, ФИЗМАТЛИТ, 247с.

[2] V.I. Bregadze, I.B. Sivaev, et al., *Chem. Eur. J.*, **2020**, 26, 13832-13841

[3]. L.G. Dezhenkova, A.A. Druzina, et al., *Molecules*, **2022**, 27, 4658-4667

[4] J. Laskova, A. Serdyukov, et al., *Molecules*, **2022**, 27, 8575-8589

Благодарности – Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 24-73-10090)

e-mail: bre@ineos.ac.ru

ФТАЛОЦИАНИНЫ В ФОТОДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕРАПИИ: ВЗГЛЯД СО СТОРОНЫ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНОЙ ХИМИИ

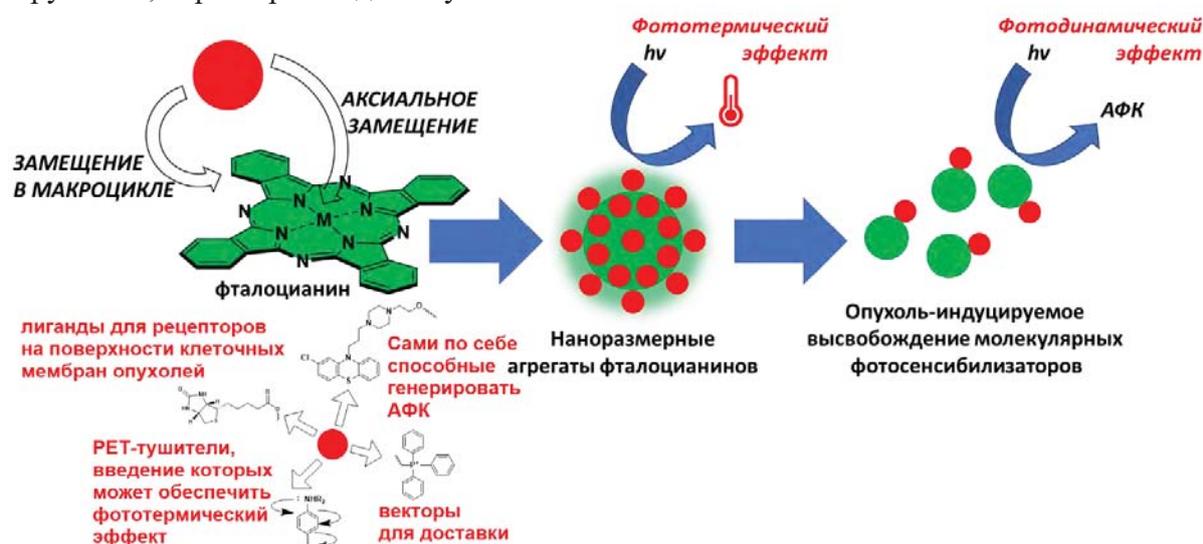
Ю.Г. Горбунова^{а,б}

^аИФХЭ РАН, Москва, Россия

^бИОНХ РАН, Москва, Россия

Фотодинамическая терапия (ФДТ) — перспективный метод лечения онкологических заболеваний, основанный на избирательном накоплении фотосенсибилизаторов в опухолевых тканях и их способности под действием света генерировать синглетный кислород и прочие цитотоксичные активные формы кислорода (АФК). Среди различных классов фотосенсибилизаторов особое место занимают фталоцианины, которые отличаются высокими квантовыми выходами генерации АФК, а также широкими возможностями модификации их свойств методами координационной и супрамолекулярной химии.

В данном докладе будут рассмотрены стратегии управления фотобиологическими свойствами фталоцианинов за счет создания на их основе супрамолекулярных ансамблей — агрегатов, способных либо распадаться в биологических средах с высвобождением активных мономерных форм, либо сохранять стабильность [1, 2]. Показано, что агрегированные фталоцианины могут выступать в роли мультифункциональных фототераностических агентов, демонстрируя не только фотодинамический эффект, но и дополнительные режимы отклика на облучение, такие как фототермический и фотоакустический эффекты. Кроме того, устойчивые в биологических условиях агрегаты фталоцианинов способны генерировать радикальные формы АФК, что открывает новые перспективы для ФДТ в условиях гипоксического окружения, характерного для опухолевых тканей.



[1] D. A. Bunin, A. G. Martynov, D. A. Gvozdev and Y. G. Gorbunova, *Biophys. Rev.*, **2023**, *15*, 983–998.

[2] D. A. Bunin, R. A. Akasov, A. G. Martynov, M. P. Stepanova, S. V. Monich, A. Y. Tsivadze and Y. G. Gorbunova, *J. Med. Chem.*, **2025**, *68*, 658–673.

Благодарности – Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект 24-13-00479

e-mail: yulia@igic.ras.ru

3D-ДИЗАЙН КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ ПОДГРУППЫ МЕДИ ДЛЯ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ МАТЕРИАЛОВ И ТЕРАНОСТИКОВ

А. Карасик

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

P,N-содержащие гетероциклы представляют собой новую эффективную платформу для формирования комплексов переходных металлов с заданным строением и свойствами. За счет предорганизованного расположения гетероатомов в циклическом лиганде формируется специфическое строение координационного полиэдра переходного металла и, следовательно, его ключевые физико-химические характеристики. Органические радикалы у гетероатомов формируют вторую координационную вокруг иона переходного металла – ответственную за внутрелигандный и металл-лигандный электронные переносы, селективность молекулярного распознавания и общую гидрофильность комплекса [1].

Для сформированных моно-, би-, тетра- и гексаядерных комплексов золота (I) и меди (I) наблюдается фосфоресценция и, в редких случаях, флуоресценция в широком интервале PLOY и длин волн, включая инфракрасный диапазон и редкую двухполосную эмиссию [1, 2, 3]. Продемонстрирована потенциальная возможность использования как самих комплексов, так и биосовместимых материалов, созданных за счет их иммобилизации на полиэлектролитной матрице, в качестве сенсоров на pH, температуру [2] для подсвечивания клеточных органелл в конфокальной микроскопии и генерации активных форм кислорода в раковых клетках [4], а также для формирования OLED.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] V.N. Charushin, E.V. Verbitskiy, O.N. Chupakhin et al. *Russ. Chem. Rev.*, **2024**, 93, RCR5125.
- [2] I.D. Strel'nik, I.E. Kolesnikov, A.A. Kalinichev et al. *Mendeleev Commun.*, **2024**, 34, 457.
- [3] I.D. Strel'nik, T.P. Gerasimova, K.A. Karasik et al. *Inorg. Chem. Commun.*, **2025**, 172, 113638.
- [4] B.A. Faizullin, Yu.S. Spiridonova, K.V. Kholin et al. *Inorg. Chim. Acta*, **2025**, 574, 122382.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 25-43-00125.

e-mail: karasik@iopc.ru

НЕХАРАКТЕРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕТАЛЛ-ЛИГАНД В КОМПЛЕКСАХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ И ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ. МОЛЕКУЛЯРНЫЙ МАГНЕТИЗМ КОМПЛЕКСОВ Dy³⁺, Tb³⁺, Er³⁺

Любов Д.М.^{a,b}, Селихов А.Н.^{a,b}, Богачёв М.А.^a, Ермолин И.Д.^a, Закария Х.^a,
Вологжанина А.В.^b, Айсин Р.Р.^b, Трифонов А.А.^{a,b}

^aИнститут металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН,
г. Нижний Новгород, Россия

^bИнститут элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, г. Москва,
Россия

Синтезированы смешанно-лигандные сэндвичевые комплексы TPPLnCr* (Ln = Y, Tb, Dy, Ho, Er), координированные 5,10,15,20-тетрафенилпорфирилатным (TPP) и пентаметилциклопентадиенильным (Cr*) лигандами. Соединения имеют линейную структуру с углами Cr*_{Centr}-Ln-TPP_{Centr}, близкими к 180°. TPPLnCr* устойчивы в аэробных условиях и сублимируются в вакууме без разложения (>290°C, ~5·10⁻² Торр). Соединения Tb³⁺, Dy³⁺ и Er³⁺ проявляют свойства индуцированных полем мономолекулярных магнитов (SMM).

Реакции Ln(CH₂SiMe₃)₃(THF)₂ с 3,6-ди-трет-бутил-1,8-бис(фенилэтинил)-9Н-карбазолом приводят к образованию дибензопенталеновых комплексов [(μ²-η⁵:η⁵;κ²-N,C-Pn)Ln₂(THF)₄] (Ln = Y, Dy, Er), в которых два катиона Ln³⁺ связаны дианионным дибензопенталеновым фрагментом по μ-анти-η⁵:η⁵-типу. Комплексы Dy и Er оказались истинными SMM.

Синтезированы комплексы Dy³⁺ с триподальным трис(арил)алкоксидным лигандом (Me₂NCH₂-o-C₆H₄)₃CO⁻. Моноядерный комплекс [κ³-O,N,N-(Me₂NCH₂-o-C₆H₄)₃CO]DyCl₂(THF) (**1**) имеет искаженную октаэдрическую геометрию, тогда как его реакция с дикалийдикарболлидом K₂[7,8-Me₂C₂B₉H₉] дает гетеробиметаллический координационный полимер {[K(μ-Cl)Dy(κ³-O,N,N-(Me₂NCH₂-o-C₆H₄)₃CO)(μ-2,3-Me₂C₂B₉H₉)]·0,5THF}_n (**2**·0,5THF), отличающийся слоистой структурой. Оба соединения проявляют свойства мономолекулярных магнитов (SMM) с эффективными барьерами 1142 К для **1** и 133 К для **2**. Расчеты ab initio показывают, что **1** релаксирует через третий возбужденный дублет Крамерса (КД), тогда как **2**, вероятно, релаксирует через второй КД.

Синтезированы первые комплексы лития с η²-координированным алкеном (Carb^{2,4,6-iPr})Li(η²-L) (L=1-октен, циклогексен). В случае 1,5-гексадиена реакция приводит не к диеновому, а к биядерному комплексу с μ-η²:η²-мостиковым диеновым лигандом. При координации на катион Li⁺ удлинения двойной связи не наблюдается, однако смещение полосы колебания C=C на 63-75 см⁻¹ в спектрах КР алкеновых комплексов по сравнению с исходным алкеном свидетельствует о её существенной активации. При перекристаллизации из циклогексана алкены в (Carb^{2,4,6-iPr})Li(η²-L) замещаются, что приводит к образованию комплекса с алканом (Carb^{2,4,6-iPr})Li(κ²-C₆H₁₂). Расстояния Li···H 1,660 и Li···C 2,098 Å свидетельствуют об анагостических взаимодействиях Li···H с C₆H₁₂. Расчеты с использованием теории QTAIM показали, что взаимодействие металл-лиганд имеет электростатическую природу. Энергии взаимодействий Li-L составляют ~3 ккал/моль для алкена; ~4 ккал/моль для C₆H₁₂.

Благодарности - Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 24-13-00275.

e-mail: trif@iomc.ras.ru

ЭПР ИССЛЕДОВАНИЯ ПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ: НОВЫЕ ПРИЛОЖЕНИЯ

М.В. Федин, Я.Н. Альбрехт, А.А. Язикова, А.С. Порываев

Международный томографический центр СО РАН, Новосибирск, Россия

Пористые материалы с характерными размерами пор на нанометровой шкале находят широкое применение в современной химии и науках о материалах. В частности, они используются для решения различных задач сорбции, разделения смесей, катализа, фотокатализа и др., в связи с чем оптимизация функциональных свойств данных материалов для целевых приложений является актуальной проблемой.

Спектроскопия электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) - высокоинформативный метод, позволяющий изучать и оптимизировать магнитные, структурные и функциональные свойства наноструктур и наноматериалов. В недавнем цикле наших работ был развит ряд новых подходов ЭПР к изучению микро/нанопористых сред [1], включая металл-органические каркасы (МОК) [2-5], пористые органокремниевые материалы [6-8], пористые жидкости III рода на основе нано/микрочастиц МОК в ионных жидкостях и их водных смесях. В частности, были исследованы механизмы сорбции парамагнитных газов в поры МОК и органокремниевых материалов, оптимизированы сорбенты токсичных оксидов азота (NO, NO₂) и способы их регенерации, показан потенциал использования нанесенных и сорбированных в поры парамагнитных молекул в задачах квантовых вычислений. Кроме того, с использованием инкапсулированного в МОК спинового зонда изучена стабильность серии пористых жидкостей с участием МОК ZIF-8. В докладе будут представлены ключевые результаты последних лет и обсуждены перспективы применения ЭПР спектроскопии в исследовании и дизайне функциональных нанопористых сред.

[1] М.В.Федин, *Известия Академии наук. Серия химическая*, **2023**,72, 312.

[2] A.S. Poryvaev et.al. *Chem. Sci.* **2024**, 15, 5268.

[3] D.M. Polyukhov et.al. *ACS Energy Lett.* **2022**,7, 4336.

[4] A.A. Yazikova et.al. *J. Phys. Chem. C* **2025**, 129, 8455.

[5] Y.N. Albrekht et.al. *Small* **2025**, 21, 2503196.

[6] A.S. Poryvaev et.al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, 60, 8683.

[7] A.S. Poryvaev et.al. *ACS Appl. Mater. Interf.* **2023**, 15, 5191.

[8] A.A. Yazikova et.al. *J. Haz. Mat.* **2024**, 478, 135520.

Благодарности – работа поддержана грантом РФФ 24-13-00119.

e-mail: mfedin@tomo.nsc.ru, poryvaev@tomo.nsc.ru

АДРЕСНЫЕ ФОТОСЕНСИБИЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ФОТОДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕРАПИИ ОНКОЛОГИЧЕСКИХ ЗАБОЛЕВАНИЙ

В.Ф. Отвагин, Н.С. Кузьмина, Е.А. Федотова, П.Б. Янкович, Л.В. Крылова,
И.В. Балалаева, А.Ю. Федоров

*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, 603022,
Российская Федерация, г. Нижний Новгород, пр.Гагарина, 23*

В докладе будет рассказано про работы нашей группы [1-8] по созданию адресных, ферментативно- и фото-расщепляемых конъюгатов на основе природных хлоринов, их комплексов с переходными и непереходными металлами и BODIPY для комбинированной противоопухолевой терапии, а также про дизайн биоортогональной платформы для адресной доставки фотосенсибилизаторов для фотодинамической терапии.

- [1] *Bioconjug. Chem.*, **2025**, (accepted).
- [2] *J. Med. Chem.*, **2025**, 68, 1901-1923.
- [3] *Eur. J. Med. Chem.*, **2024**, 269, 116283.
- [4] *Pharmaceutics* **2024**, 16, 479.
- [5] *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2022**, 114138.
- [6] *J. Med. Chem.*, **2022**, 65, 3, 1695.
- [7] *J. Med. Chem.*, **2019**, 62, 24, 11182.
- [8] *Eur. J. Med. Chem.*, **2018**, 144, 740.

Благодарности - Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 24-13-00179)

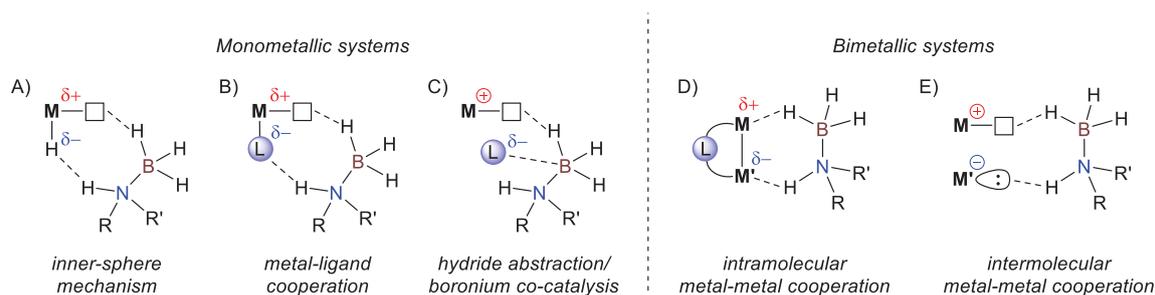
e-mail: afedorovNN@yandex.ru

NON-COVALENT INTERACTIONS AND DEHYDROGENATION OF AMINE-BORANES

E. S Shubina

¹A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,
Vavilova street, 28, 119334, Russia, Moscow

Amine-boranes are considered as to be promising materials for hydrogen storage systems due to their availability, easy handling and elevated hydrogen content. Formation of dihydrogen bonded adduct $\text{NH}\dots\text{HB}$ that promotes H_2 evolution for amine-boranes. Types of known mechanisms for NH and BH bonds activation by TM complexes for amine-boranes dehydrogenation will be consideration (Scheme 1). Non-covalent interactions are the driving force in these processes. Particular attention will be paid intermolecular cooperative activation of amine-boranes. DHB between two transition metal hydrides results in H_2 evolution and formation of bimetallic complexes $[\text{LM}(\text{CO})_2(\mu\text{-CO})\cdots\text{M}'(\text{PCP})]$. [1] In these complexes two transition metal-based building units do not interact directly but act as a Lewis acid and a Lewis base, cooperatively splitting the N–H and B–H bond in amine-boranes without changing the metals' oxidation state.[2] In the case of manganese(I) complexes the Lewis acid and base can be generated from one precursor - $\text{L}_2\text{Mn}(\text{CO})_3\text{X}$. [3] The intermolecular activation of amine-boranes is realised through novel cooperative action of $[\text{MnH}]$ base and $[\text{Mn}]^+$ Lewis acid yielding the record catalytic activity for BH_3NHMe_2 when $\text{L}_2 = \text{bis}(\text{NHC})$.



Scheme 1. Types of known mechanisms for NH and BH bonds activation by TM complexes

References

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

Acknowledgements – This work was supported by Russian Science Foundation grant № 24-13-00283

e-mail: e-mail: shu@ineos.ac.ru

КЛЮЧЕВЫЕ ДОКЛАДЫ

ПОЛИЯДЕРНЫЕ КЛАСТЕРЫ, ПОЛОСТИ И СЭНДВИЧИ НА ОСНОВЕ МОНЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ(I) И ВЫСОКОСИММЕТРИЧНЫХ ФОСФИНОВ

А. Артемьев, А. Баранов, М. Давыдова

*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Просп. акад. Лаврентьева, 3,
Новосибирск, 630090, Россия*

Люминесцентные комплексы и кластеры “монетных” металлов (Au^{I} , Ag^{I} , Cu^{I}) привлекают огромное внимание исследователей своими уникальными фотофизическими свойствами и богатым структурным разнообразием. Эти соединения часто проявляют эффективную фосфоресценцию или замедленную флуоресценцию Е-типа (TADF) в широком спектральном диапазоне (400–1200 нм), что делает их перспективной платформой для создания энергоэффективных OLED устройств последнего поколения. С другой стороны, благодаря способности обратимо изменять люминесцентные свойства при внешних физических/химических воздействиях, комплексы Cu^{I} , Ag^{I} и Au^{I} рассматриваются как перспективные “умные” материалы и высокочувствительные сенсоры.

В докладе будет обсуждаться оригинальный подход к дизайну гомо- и гетерометаллических кластеров $\text{Cu}(\text{I})$, $\text{Ag}(\text{I})$, и $\text{Au}(\text{I})$, основанный на использовании третичных фосфинов типа $(\text{PyCH}_2\text{CH}_2)_3\text{P}$, $2-(\text{Ph}_2\text{P})\text{Phen}$, $(\text{PyCH}_2)_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{CH}_2\text{Py})_2$ и также 1,3,5-трис(дифенилфосфино)триазина.[1–3]

[1] A.Y. Baranov, E.A. Pritchina, ..., N.P. Gritsan, A.V. Artem'ev, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2021**, *60*, 12577.

[2] A.V. Artem'ev, M.P. Davydova, L.S. Klyushova et al. *Dalton Trans.* **2024**, *53*, 18027.

[3] A.V. Artem'ev, A.Y. Baranov, E.P. Doronina, et al. *Inorg. Chem. Front.*, **2025**, doi: [10.1039/D5QI00813A](https://doi.org/10.1039/D5QI00813A).

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

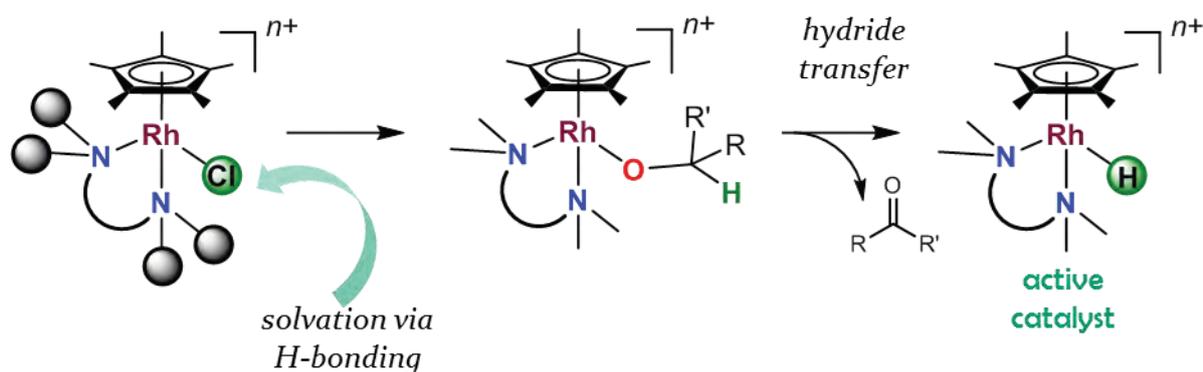
e-mail: chemisufarm@yandex.ru

НЕКОВАЛЕНТНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В РЕАКЦИЯХ (ДЕ)ГИДРИРОВАНИЯ С УЧАСТИЕМ КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Н.В. Белкова^a, Р.И. Некрасов^a, Д.А. Седлова^a, Е.И. Гуцул^a, А.М. Кальсин^a

^a Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, Москва, Россия

Бифункциональные катализаторы, имеющие кислотный и основной центр в пределах одной молекулы или же в разных, демонстрируют хорошую эффективность в различных каталитических процессах, например, (де)гидрирования, дегидриросочетания, изомеризации алкенов и т. д. Ключевыми интермедиатами этих каталитических процессов, включающих активацию или выделение водорода, перенос протона (H^+) или гидрид-иона (H^-), являются гидриды переходных металлов и элементов главных групп, $[MH]$. В докладе на примере комплексов родия с диазотными лигандами будут рассмотрены особенности механизмов реакций и роль нековалентных взаимодействий в активации хлоридных прекатализаторов и образовании активных интермедиатов, а также в каталитическом дегидрировании жидких органических носителей водорода и трансферном гидрировании.



Благодарности - Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 25-13-00517.

e-mail: nataliabelk@ineos.ac.ru

СТЕРИЧЕСКИЕ И СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ЭФФЕКТЫ В КАРКАСНЫХ МЕТАЛЛОСИЛЕСЕСКВИОКСАНАХ

А. Биляченко^{ab}, К. Рагимов^c

^aИнститут элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук, Москва, Россия

^bРоссийский университет дружбы народов, Москва, Россия

^cБакинский государственный университет, Баку, Азербайджан

Каркасные металлосилесквioxаны [1-2] – крупный класс (полиядерных) металлокомплексов на основе матричных $[\text{RSiO}_{1.5}]_n$ лигандов, либо их комбинаций с органическими (N,N-; N,O-; O,O-; P,P-) лигандами. Исключительное разнообразие наблюдаемых составов, молекулярных геометрий и свойств этих соединений определяют высокий интерес к ним со стороны широкого круга ведущих лабораторий. В докладе будут представлены последние работы нашей группы, отражающие актуальные тенденции химии металлосилесквioxановых комплексов – влияние стерических факторов [3] в силесквioxановых лигандах (CH_3 vs Ph) на самосборку металлопроизводных и реализация различных супрамолекулярных механизмов [4] (металлоценовых, С-Н...π и π...π стэкинг взаимодействий).

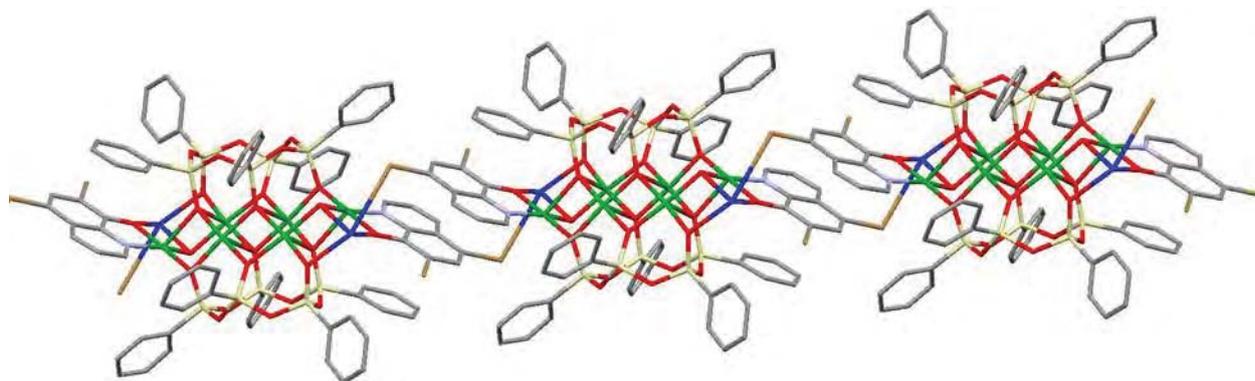


Рисунок 1. 1D координационный полимер в структуре $[(\text{Ph}_5\text{Si}_5\text{O}_{10})_2(\text{OH})_2\text{Cu}_6\text{Na}_2(\text{Br}_2\text{-hq})_2(\text{EtOH})_2] \cdot 4\text{EtOH}$ [4]

[1] M.M. Levitsky, Y.V. Zubavichus, A.A. Korlyukov, V.N. Khrustalev, E.S. Shubina, A.N. Bilyachenko, *J. Clust. Sci.* **2019**, *30*, 1283–1316

[2] A.N. Bilyachenko, N. Reis Conceição, M.F.C. Guedes da Silva, K.T. Mahmudov, G.B. Shul'pin, A.J.L. Pombeiro, *Synthesis and Applications in Chemistry and Materials*, **2024**, *11*, 245-279 (book chapter).

[3] A.N. Bilyachenko, V.N. Khrustalev, I.S. Arteev, L.S. Shul'pina, N.S. Ikonnikov, M.V. Kirillova, E.S. Shubina, A.M. Kirillov, Y.N. Kozlov, N.N. Lobanov, K.G. Ragimov, D. Sun, *Inorg. Chem.*, **2024**, *63*, 20404–20414

[4] A.N. Bilyachenko, V.N. Khrustalev, A.Y. Zueva, E.M. Titova, G.S. Astakhov, Y.V. Zubavichus, P.V. Dorovatovskii, A.A. Korlyukov, L.S. Shul'pina, E.S. Shubina, Y.N. Kozlov, N.S. Ikonnikov, D. Gelman, G.B. Shul'pin, *Molecules*, **2022**, *27*, 6205

Благодарности -

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 22-13-00250

e-mail: bilyachenko@ineos.ac.ru

ПАРАМАГНИТНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ БИСФУРАЗАНОПИРАЗИНА В ДИЗАЙНЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ МАГНЕТИКОВ

А. Богомяков

Институт "Международный томографический центр" СО РАН, Новосибирск, Россия

Органические радикалы широко используются в дизайне магнитоактивных соединений [1] благодаря наличию донорных фрагментов, эффективной делокализации спиновой плотности и широким возможностям модификации их строения и свойств. Анион-радикальное производное 4*H*,8*H*-бис(1,2,5-оксадиазоло)[3,4-*b*:3',4'-*e*]пиразина L (Рис. 1) сочетает наличие донорных атомов с эффективной делокализацией спиновой плотности, а его натриевая соль – открытый недавно органический ферромагнетик [2]. Было показано, что особенности строения и обменных взаимодействий между спинами анион-радикалов L в солях определяются катионом – ионом аммония или щелочного металла [3,4].

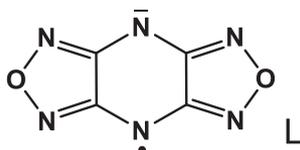


Рис. 1. Анион-радикал 4*H*,8*H*-бис(1,2,5-оксадиазоло)[3,4-*b*:3',4'-*e*]пиразина

В продолжение исследований была получена серия гетерорадикальных соединений с парамагнитными производными N-алкилпиридиния в качестве катионов [5] и гетероспиновые системы на основе комплексов парамагнитных ионов металлов с анион-радикалом L. В докладе будут рассмотрены особенности строения и магнитных свойств полученных соединений.

[1] Hicks, R. *Stable Radicals: Fundamentals and Applied Aspects of Odd-Electron Compounds*; Hicks, R., Ed., Wiley-VCH, New York, **2010**.

[2] V.I. Ovcharenko, A.B. Sheremetev, *et al. Mendeleev Commun.* **2021**, 31, 784–788.

[3] В. И. Овчаренко., С. В. Фокин и др. *Ж. структ. химии.* **2022**, Т. 63, № 10, 100166.

[4] В. И. Овчаренко., С. В. Фокин и др. *Ж. структ. химии,* **2022**, Т. 63, № 11, 101265

[5] S.V. Fokin, S.E. Tolstikov, *et al. Cryst. Growth & Design*, **2024**, 24, 22, 9682–9691.

Благодарности: Работа выполнена при поддержке Министерство науки и высшего образования Российской Федерации

e-mail: bus@tomo.nsc.ru

ШЕСТИЯДЕРНЫЕ МЕТАЛЛОКЛАСТЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ: СИНТЕЗ, МОДИФИКАЦИЯ, ПРИКЛАДНЫЕ ПЕРСПЕКТИВЫ

К. А. Брылев

*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения
Российской академии наук, Новосибирск, Россия*

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

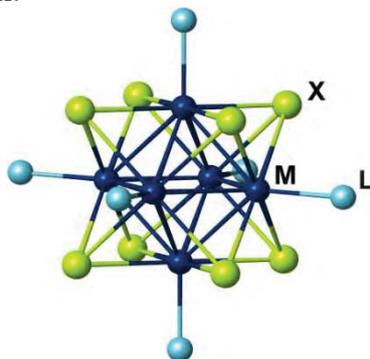


Рисунок 1. Строение кластерного комплекса $[\{M_6X_8\}L_6]^n$.

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

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

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

[3] N.A. Vorotnikova, Y.A. Vorotnikov, M.A. Shestopalov, *Coord. Chem. Rev.*, **2024**, 500, 215543.

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

e-mail: brylev@niic.nsc.ru

МАГНИТОАКТИВНЫЕ И СВЕТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ МУЛЬТИБЛОЧНЫХ ПОЛИУРЕТАНОВ

А.Н. Бугров^{a, b}, О.В. Альмяшева^b

^aФилиал НИЦ «Курчатовский институт» - ПИЯФ - ИВС, Санкт-Петербург, Россия

^bСПбГЭТУ «ЛЭТИ», Санкт-Петербург, Россия

Полимеры с эффектом памяти формы представляют собой материалы способные под действием внешних факторов, таких как тепло, свет, электрический ток, магнитное поле, рН среды и влажность обратимо изменять свою надмолекулярную организацию, что приводит к трансформации их свойств, формы и размеров.

В данной работе были синтезированы магнитоактивные эластомеры на основе мультиблочных полиуретанов (ПУ) модифицированных наночастицами феррита кобальта, магнетита и маггемита. Свойства памяти формы исследовались как в статическом, так и динамическом режимах с помощью циклических термомеханических испытаний. Было показано, что для одних и тех же составов мультиблок-сополимеров в зависимости от степени их деформации могут фиксироваться различные коэффициенты фиксации и восстановления формы. Для эффективного индукционного нагрева полимерной матрицы выше температур релаксационных и фазовых переходов в гибком алифатическом блоке, ответственных за возвращение материала в исходное состояние, необходимо было достичь концентрации магнитных наночастиц, соответствующей порогу перколяции при условии их изотропного распределения. Повысить степень дисперсности неорганической фазы в объеме полимера удалось путем введения в мультиблок-сополимер *in-situ* поверхностно-функционализированных аминогруппами магнитных наночастиц, а также в результате сополиконденсации олигомерной оболочки на нанокристаллическом наполнителе с мономерами. Были также опробованы подходы по формированию магнитного наполнителя непосредственно в матрице полимера при его термообработке. Установлено, что температуру и скорость разогрева таких магнитоактивных материалов можно существенно повысить путем включения в них проводящих углеродных наполнителей. Продемонстрировано, что области нагрева в гибкой полимерной подложке можно задавать путем ориентации магнитного наполнителя в поле постоянных магнитов в процессе удаления растворителя.

Другим бесконтактным способом обратимого изменения морфологии и размеров мультиблочных ПУ является облучение фотоактивных звеньев в их структуре светом определенной длины волны. В рамках представляемого исследования были получены ПУ с азобензолсодержащими, а также фотодимеризуемыми удлинителями цепи. В качестве фотодимеризуемых низкомолекулярных диолов были синтезированы и выделены производные коричной кислоты, 9-гидроксиметилантрацена и 7-гидроксикумарина, которые потом использовались для соединения макродиизоцианатов на основе биоразлагаемых полиэфиров. Показано, что воздействие УФ излучения способствует изменению деформационно-прочностных характеристик полиуретановых светочувствительных пленок, их поверхностных свойств, а также благоприятствует фиксации временных состояний. Изучена химическая структура полученных светочувствительных мультиблочных ПУ, рассмотрена кинетика фотохимических превращений в них, определено влияние облучения на релаксационные процессы и фазовые переходы в макромолекулах данного класса полимеров.

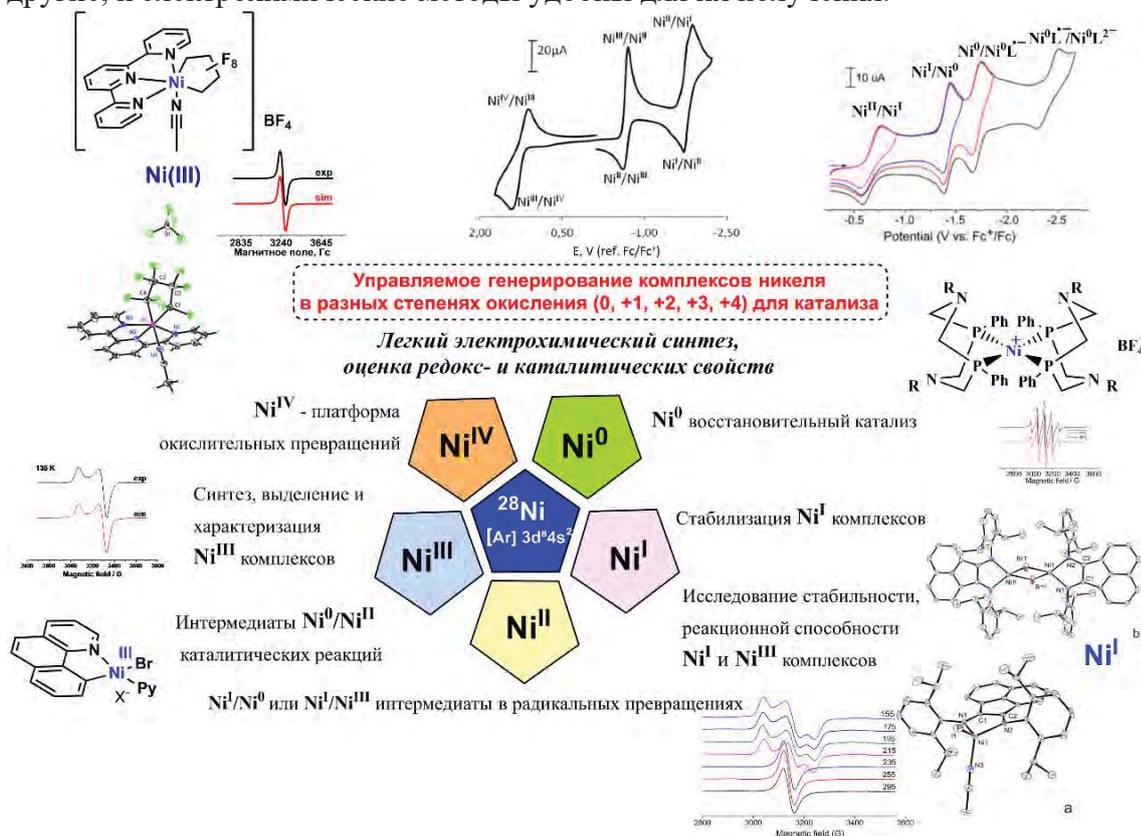
e-mail: bugrov.an@mail.ru

УПРАВЛЯЕМОЕ ГЕНЕРИРОВАНИЕ МЕТАЛЛОВ В РАЗНЫХ СТЕПЕНЯХ ОКИСЛЕНИЯ ДЛЯ КАТАЛИЗА

Ю.Будникова

Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанский научный центр, Казань, Россия

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



Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ № 25-13-00026.
e-mail: olefindirector@gmail.com

ПОЛУЧЕНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ И МОЛЕКУЛЯРНЫХ УСТРОЙСТВ С RED/OX-КОНТРОЛИРУЕМЫМИ ПЕРЕКЛЮЧАТЕЛЯМИ НА ОСНОВЕ АЛКИНИЛБЕНЗО-, НАФТО- И АНТРАХИНОНОВ

С. Василевский, А. Степанов

Институт химической кинетики и горения СО РАН. Новосибирск. Россия

В настоящей работе приведены рациональные стратегии синтеза функциональных молекул на основе алкинилхинонов, значительное внимание уделяется функциональным молекулам, физические свойства которых могут изменяться под внешними воздействиями, такими как свет, температура и магнитное поле, рассмотрены перспективы практического применения этих соединений в электронике, оптике, сенсорных устройствах и в медицинской химии [1].

Новой страницей в развитии реакции Сонгаширы является метод синтеза триалкинил-орто-хинонов, сочетающий электрохимическое окисление и химическое восстановление арилдиолов в присутствии фенилацетилена в мягких условиях. Электролиз проводили в фосфатном буферном растворе (pH 7.5) в отсутствие дорогого палладиевого катализатора и соли меди как сокатализатора. Реакция протекает с высокими выходами продукта (80-85%). Насколько нам известно, электросинтез по типу реакции Соногаширы проведен впервые.

Отмечается инновационный характер использования ред/окс-активных алкинилхинонов в качестве прочных органических электродов при создании эффективных аккумуляторных литиевых батарей.

Представлены фундаментально значимые результаты по изучению внутримолекулярной циклизации 1-RC≡C-9,10-антрахинонов под действием бис(трифторметансульфонил)имида. Образующиеся при этом дипирилиевые соли обладают уникальными электрохимическими и магнитными свойствами. Это первый пример полициклических ароматических углеводородов с 22 ($4n + 2$) π -электронами, содержащих атом кислорода и имеющих пентациклический остов

Приведены пионерские результаты по трансформации 2,6-диалкинил-9,10-антрахинонов в новые органические полупроводники, с высокой подвижностью дырок ($\sim 0.27 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) в тонкопленочных транзисторных устройствах.

Актуальными представляются систематические исследования, пригодных ряда новых 1,4-, 1,5- и 2,6-диэтинил-9,10-антрахинонов с π -конъюгированными боковыми 3-тиенильными звеньями, способными к адгезии на подложке из золота. Такие соединения способны образовывать монослои с Au^{III} или полупроводниковыми поверхностями – необходимое условие для создания контролируемых молекулярных ред/окс-переключателей.

В работе приведены наиболее значимые результаты, которые дают основания полагать, что алкинилхиноны являются привилегированными структурами, фундаментальной и прикладной потенциал которых еще далеко не исчерпан. Описано изготовление новых окислительно-восстановительных флуоресцентных хемосенсоров на катионы металлов, исходя из алкинилхинонов, содержащих бис(краун-эфир) (рецепторы) и двух антраценовых флуорофоров – фрагментов тетраафульваленов (ТТФ).

[1] С.Ф. Василевский, А.А. Степанов, *Успехи химии*. 2022, 91, 1, RCR5020

БИМЕДИЦИНСКОЕ ПРИЛОЖЕНИЕ ДЛЯ ЖЕЛЧНЫХ КАМНЕЙ

О. Голованова, С. Симонов

Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского, Омск, Россия

Желчнокаменная болезнь (ЖКБ) – это образование камней в желчном пузыре и желчных протоках. Желчные камни — это затвердевшие отложения пищеварительной жидкости, которые чаще всего образуются в желчном пузыре. Размер камней в желчном пузыре варьируется от песчинки до мяча для гольфа. У некоторых людей образуется только один желчный камень, в то время как у других одновременно имеется множество мелких камней (рис.1). Образование камней в желчном пузыре происходит под влиянием комплекса факторов. Разнообразные расстройства обмена веществ способствуют кристаллизации холестерина, что в дальнейшем приводит к формированию камней в желчном пузыре.



Рис. 1. Примеры желчных камней

В России, как и в Европе, уровень заболеваемости достаточно высок и составляет 10-15%. Для сравнения, в странах Азии этот показатель не превышает 5%. США и Канаде распространенность ЖКБ довольно высока. Около 10-15% взрослого населения страдает от этой болезни. Факторы, способствующие развитию ЖКБ, включают высокое содержание жиров в рационе и ожирение.

Согласно современным представлениям, основной процесс образования желчных камней является результатом дестабилизации физико-химического состояния желчи.

Структура некоторых желчных камней напоминает формирование сферолитов из истинных растворов. Особенно это относится к холестериновым камням с радиальной, крупнокристаллической, веероподобной структурой.

Использование современных физико-химических методов исследования в комплексе, позволяет определить органические и неорганические компоненты желчных камней; оценить параметры камнеобразующей среды; установить взаимосвязь факторов, определяющих литогенез с особенностями состава и структуры желчных конкрементов. Полученные результаты могут быть использованы специалистами, занимающимися проблемами патогенного биоминералообразования в организме человека, в частности, при проведении профилактики желчекаменной болезни.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № 075-03-2023).

e-mail: golovanoa2000@mail.ru, holinium@gmail.com

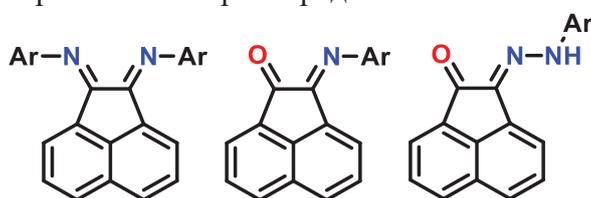
КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С N-ЗАМЕЩЕННЫМИ ПРОИЗВОДНЫМИ АЦЕНАФТЕНХИНОНА

Н. Ромашев^a, И. Бакаев^{a,b}, Е. Бардина^a, В. Комлягина^{a,b}, Н. Шапошников^{a,b}, Е. Чехов^{a,b},
А. Гукова^{a,b}, Е. Седых^{a,b}, Я. Фоменко^a, А. Гушчин^a

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

^bНовосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

Работа фокусируется вокруг трех N-замещенных производных аценафтенхинона, которые образуются в реакциях его конденсации с ароматическими аминами и гидразинами. Это бис(арилимино)аценафтенны (Ar-bian), моно(арилимино)аценафтеноны (Ar-mian) и моно(арилгидразино)аценафтеноны (Ar-mhan), схематичное изображение которых представлено ниже.



Ключевой особенностью всех трех классов соединений является способность участвовать в окислительно-восстановительных превращениях за счет акцептирования электронов на иминовой (гидразиновой) и аценафтенной частях. Координационная химия Ar-bian является наиболее разработанной в отличие от Ar-mian и Ar-mhan. Для последних известны единичные примеры металлокомплексов. Редокс неинноцентное поведение Ar-bian широко востребовано в металлокомплексном катализе [1]. В данной работе все три типа соединений использовались как потенциальные N,N- и N,O-донорные лиганды для образования координационных соединений с металлами платиновой группы, серебра и золота. В работе представлены методы синтеза, структурные особенности, электрохимические и магнитные свойства, а также противоопухолевая активность лигандов и координационных соединений [1-5]. Показано, что редокс-активная природа Ar-bian и их металлокомплексов играет важную роль в обеспечении противоопухолевой активности таких соединений за счет реализации механизма генерации активных форм кислорода. Выявлена высокая избирательность комплексов Au(I) к опухолевым клеточным линиям. Установлено, что сочетание пи-донорных и пи-акцепторных редокс-активных лигандов с ионами Pd(II) и Pt(II) приводит к БИК-хромофорам за счет переноса заряда типа LL'CT. Показано, что стерически объемный dpf-bian стабилизирует низковалентные и парамагнитные состояния родия и иридия. Обнаружен необычный тридентатно-мостиковый способ координации 4-I-C₆H₄-bian к иону Ag(I) за счет вовлечения донорных атомов иода.

[1] I. Fomenko, N. Romashev, A. Gushchin, *Coord. Chem. Rev.*, **2024**, 514, 215845.

[2] V. Komlyagina, I. Bakaev, N. Romashev, A. Gushchin, *Chem. – an Asian J.*, **2025**, e202401455.

[3] I. Bakaev, V. Komlyagina, A. Ulantikov, N. Romashev, A. Gushchin *New J. Chem.*, **2024**, 48, 18456-18464.

[4] V. Komlyagina, N. Romashev, V. Besprozvannykh et al., *Inorg. Chem.*, **2023**, 62, 11541-11553.

[5] N. Romashev, I. Bakaev, V. Komlyagina et al., *Int. J. Mol. Sci.* **2023**, 24, 10457.

Благодарности – Авторы благодарят Российский научный фонд (проект № 24-73-10014) за финансовую поддержку.

e-mail: gushchin@niic.nsc.ru

КОМПЛЕКСЫ МЕТАЛЛОВ В ПОЛИМЕРИЗАЦИИ С РАСКРЫТИЕМ ЦИКЛА: РОЛЬ МЕТАЛЛА И СТРУКТУРЫ ЛИГАНДОВ

Б. Манкаев^{a,b}, С. Карлов^{a,b}

^aМосковский государственный университет, химический факультет, Москва, Россия

^bИнститут органической химии Российской академии наук, Москва, Россия

В настоящее время всевозрастающее значение приобретает применение биоразлагаемых полимеров в медицине и фармацевтике, в частности в качестве саморассасывающегося шовного материала, каркасов для тканевой инженерии, средств доставки лекарств с контролируемым высвобождением и др. Среди биоразлагаемых полимеров принято выделять полимеры природного (или искусственного, но являющихся продуктами жизнедеятельности микроорганизмов) происхождения, и синтезированные химически. Последние являются наиболее перспективными, так как благодаря различным структурам мономеров можно варьировать свойства полимеров в очень широких интервалах. Основным методом получения этих веществ является полимеризация с раскрытием цикла (ROP, ring opening polymerization) циклического мономера под действием инициатора, представляющего собой комплекс металла. В подавляющем большинстве случаев в промышленности в качестве инициатора используется бис(октаноат) олова (2+), $\text{Sn}(\text{Oct})_2$. Однако данный инициатор характеризуется рядом недостатков: потенциальной токсичностью олова, которое полностью невозможно удалить из полимера после окончания процесса полимеризации, низкой активностью, что требует высоких температур и долгого времени реакций. Следовательно, разработка новых инициаторов ROP остается актуальной задачей.

Очевидно, что природа металла, а также структура лиганда в инициаторе оказывает определяющую влияние на требуемые характеристики процесса полимеризации (температура, время реакции), и на характеристика получаемого полимера. Именно благодаря варьированию структуры лиганда можно осуществить «точную настройку» инициатора, оптимизировать условия процесса полимеризации, менять свойства получаемого продукта. В докладе будут проанализированы найденные корреляции структуры инициатора и характеристик процессов полимеризации, а также свойств получаемых полимеров, в том числе и на основании результатов, полученных в работах авторов с коллегами [1]. Анализ будет проведен как для процесса получения: а) гомополимеров на основе «обычных» (лактид, капролактон, триметиленкарбонат) мономеров, а также для гомополимеров на основе других циклических мономеров, в том числе содержащих дополнительные функциональные группы; б) статистических сополимеров. В двух последних случаях стандартный инициатор, $\text{Sn}(\text{Oct})_2$, часто оказывается неэффективным: в случае наличия дополнительных функций в мономере - за счет легкого обрыва цепи, при сополимеризации - из-за разных скоростей реакций разных по структуре мономеров.

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

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

e-mail: s.s.karlov@chemistry.msu.ru,

FINE STRUCTURAL DYNAMICS IN TRANSITION-METAL SANDWICH COMPOUNDS: NEW EXPERIMENTAL AND THEORETICAL APPROACHES

S. Ketkov, E. Rychagova

*G. A. Razuvaev Institute of Organometallic Chemistry of the Russian Academy of Sciences,
Nizhny Novgorod, RUSSIA*

Metallocenes and related metal complexes represent one of the most interesting and important classes of organometallics. In recent decades, these systems have attracted enhanced interest due to their relevance to the theory of delocalized metal-ligand bonds, electrochemistry, catalysis, biomedicine, molecular electronics and metallopolymers. Sandwich compounds possess very low ionization potentials, which leads to unique redox and spectroscopic properties of these complexes. Due to very low electron detachment energies, sandwich molecules can be studied using modern high-resolution laser ionization techniques such as zero-electron kinetic energy (ZEKE) photoelectron spectroscopy and mass-selected threshold ionization (MATI) spectroscopy. Using these methods, it is possible to determine with high accuracy the ionization energies (IEs) of neutral species and the vibrational frequencies of free sandwich ions. Precise values of the metal-ligand bond stabilization energies accompanying the ionization can be found from the IE values. The vibronic structures of MATI spectra provide unique information on the structural transformations of sandwich molecules during ionization. In combination with DFT calculations, laser threshold ionization spectroscopy reveals unexpected structural changes accompanying the detachment of an electron from sandwich molecules [1], as well as new aspects of the influence of substituents on the electronic structure of sandwich complexes [2-4].

For instance, degenerate ground electronic state of cobaltocene, (Cp)₂Co, is responsible for vibronic interactions leading to dynamic distortion of Cp ligands. This is clearly reflected by the MATI spectrum [5]. The experimental MATI vibronic structure is nicely reproduced by DFT calculations. An introduction of a Me group into the Cp ring results in a dramatic increase in the energy barrier corresponding to the out-of-plane distortion of the ligand. The introduction of another Me substituent into the second Cp ring leads to the rotational conformers of 1,1'-dimethylcobaltocene which can be detected by the MATI technique. Mixed sandwich complexes bearing the Cp ligand undergo unexpected structural changes on ionization which is revealed by the MATI experiment and nicely explained by the results of DFT calculations.

[1] S. Y. Ketkov, S.-Y. Tzeng, E. A. Rychagova, G. V. Markin, S. G. Makarov and W.-B. Tzeng, *Dalton Trans.*, **2021**, 50, 10729-10736.

[2] S. Y. Ketkov, *Dalton Trans.*, **2020**, 49, 569-577.

[3] S. Y. Ketkov, *Mendeleev Commun.*, **2024**, 34, 307-315.

[4] S. Y. Ketkov, S.-Y. Tzeng, E. A. Rychagova, A. N. Lukoyanov and W.-B. Tzeng, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2024**, 26, 1046-1056.

[5] S. Y. Ketkov and H. L. Selzle, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, 51, 11527-11530.

Acknowledgements - This work was supported by the Russian Science Foundation (Project No. 23-13-00139). The authors thank Prof. W.-B. Tzeng and S.-Y. Tzeng for providing the experimental MATI data.

e-mail: sketkov@iomc.ras.ru

МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСЫ КАК ИСХОДНЫЕ ДЛЯ ЭКСТРЕМАЛЬНОЙ УЛЬТРАФИОЛЕТОВОЙ ЛИТОГРАФИИ

А. Самуниолис, И. Рубцова, Д. Ямбулатов, М. Кискин

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

Координационные соединения металлов находят широкое применение в различных областях фундаментальной и прикладной науки, привлекая своими оптическими, магнитными, люминесцентными, каталитическим и др. функциональными свойствами. Комплексы металлов также находят применение в качестве прокуроров для получения оксидов в виде объемных образцов или пленок, нанесенных на поверхность с помощью различных методов, включая методы вакуумного напыления, CVD и др. Подбор органических лигандов позволяет регулировать состав, строение и растворимость комплексов, что делает возможным формирование тонких пленок методами спин-коатинга и/или Ленгмюра-Блоджетт. Совокупность этих свойств открывает возможность использования металлокомплексов в качестве прекурсоров для получения фоторезистов, необходимых для получения интегральных схем методом литографии, главного метода, с помощью которого развивается современная микроэлектроника. И металлокомплексы, которые способны формировать пленки и разлагаться до оксидов в условиях ультрафиолетовой и экстремальной ультрафиолетовой литографии с образованием полупроводникового фоторезиста, определяют перспективы перехода микроэлектроники на наноуровень, поскольку это обусловлено более высоким сечением атомного фотопоглощения металлов в сравнении с элементами органических фоторезистов. Например, фотопоглощение атомов углерода, кислорода или азота и цинка или меди различается в разы, а в сравнении с атомами олова и сурьмы - на порядки.

В данном обзорном докладе будут обсуждены особенности подбора исходных молекулярных соединений металлов, процесса получения пленок фоторезиста, механизмы разложения и формирования наноструктур на подложках.

Благодарности - Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 25-73-20065).

e-mail: mkiskin@igic.ras.ru

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ФОТОКАТАЛИЗАТОРОВ ВОССТАНОВЛЕНИЯ УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА И ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА

Е.А. Козлова^a, Д.Б. Васильченко^{a,b}, А.В. Журенок^a

^aФИЦ Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия

^bИнститут неорганической химии им. А.В. Николаева, Новосибирск, Россия

Тенденция к росту потребления и сокращению запасов углеводородного сырья определяет необходимость освоения доступных альтернативных и, прежде всего, возобновляемых источников энергии [1]. Кроме того, естественным следствием повышения потребления ископаемого топлива является многократное увеличение эмиссии в атмосферу углекислого газа [2]. Одним из наиболее перспективных направлений развития энергетики будущего может стать развитие солнечной энергетики. Особо привлекательными в этой области считаются процессы фотокаталитического получения водорода и восстановления углекислого газа под действием видимого света, поскольку в данном случае осуществляется трансформация солнечной энергии в энергию химических связей [3].

В последнее время больше внимание исследователей привлекает графитоподобный нитрид углерода $g-C_3N_4$, который обладает свойствами полупроводника с шириной запрещенной зоны 2.7 эВ [3]. Одним из распространенных методов повышения активности $g-C_3N_4$ является нанесение металлических сокатализаторов, что приводит к пространственному разделению электрон-дырочных пар. Традиционно в качестве сокатализаторов используются благородные металлы и их соединения, особенно металлы платиновой группы. Соответственно, возникает задача создания активных фотокатализаторов с низким содержанием благородных металлов, что может быть достигнуто за счет высокой дисперсности частиц сокатализатора и их взаимодействия с носителем.

Так, было показано, что осаждение платины из лабильных нитратных либо карбонатных комплексов позволяет получать фотокатализаторы $Pt/g-C_3N_4$, высокоактивные в получении водорода при массовой доле платины до 0.1% [4,5]. Аналогичные подходы были применены и при синтезе фотокатализаторов $Rh/g-C_3N_4$ и $Pd/g-C_3N_4$ [6]. В докладе будут рассмотрены подходы к применению комплексных соединений как металлов платиновой группы, так и соединений никеля и кобальта для синтеза высокоактивных фотокатализаторов образования водорода и восстановления углекислого газа.

[1] Е.А. Козлова, В.Н. Пармон, *Успехи химии*, **2017**, *90*, 1529.

[2] Е.А. Козлова, М.Н. Люлюкин, Д.В. Козлов, В.Н. Пармон, *Успехи химии*, **2021**, *90*, 1529.

[3] Р.Ф. Алексеев, А.А. Сараев, А.Ю. Куренкова, Е.А. Козлова, *Успехи химии*, **2024**, *93*, RCR5124.

[4] D. Vasilchenko, S. Tkachev, P. Tkachenko, S. Berdyugin, P. Popovetskiy, E. Gerasimov, A. Zhurenok, E. Kozlova, *Inorg. Chem.*, **2023**, *62*, 9732.

[5] D. Vasilchenko, A. Zhurenok, A. Saraev, E. Gerasimov, S. Tkachev, P. Plusnin, E. Kozlova, *Chem. Eng. J.*, **2022**, *445*, 136721.

[6] A.V. Zhurenok, D.B. Vasichenko, S.N. Berdyugin, E.Y. Gerasimov, A.A. Saraev, S.V. Cherepanova, E.A. Kozlova, *Nanomater.*, **2023**, *13*, 2176.

Благодарности - работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект 24-43-03010).

e-mail: kozlova@catalysis.ru, vasilchenko@niic.nsc.ru, angelinazhurenok@gmail.com

СИНТЕЗ КОМПЛЕКСОВ СО СВЯЗЯМИ ЛАНТАНОИД-МЕТАЛЛ

С.Н. Конченко

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

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

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

В данном сообщении сделан обзор результатов нашего коллектива [1, 2] и других исследовательских групп в области синтеза соединений со связями лантаноид(Ln)-металл, в рамках следующих подходов:

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

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

[1] M.T. Gamer, P.W. Roesky, S.N. Konchenko, P. Nava, R. Ahlrichs, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, *45*, 4447-4451.

[2] T. Sanden, M.T. Gamer, A.A. Fagin, V.A. Chudakova, S.N. Konchenko, I.L. Fedushkin, P.W. Roesky, *Organometallics*, **2012**, *31*, 4331-4339.

Благодарности – авторы благодарят РФФ (проект № 25-13-00199) за финансовую поддержку.

e-mail: konch@niic.nsc.ru

НОВЫЕ СТРУКТУРНЫЕ ТИПЫ РАДИКАЛЬНЫХ СИСТЕМ: ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ АСПЕКТЫ И ФУНКЦИОНАЛЬНОСТЬ

Т. Магдесиева

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

В последние десятилетия химия органических радикалов развивается особенно динамично, поскольку совершенствование экспериментальных физико-химических методов открывает новую информацию об их электронном строении и уникальных свойствах, обусловленных открытой электронной оболочкой. Необычное валентное состояние атома в органических радикалах - это путь к новым свойствам, часто отличным от тех, которые характерны для четноэлектронных систем. Однако возникает дополнительная проблема устойчивости молекулы, поэтому дизайн – это важный начальный этап создания нового радикала. Он во многом определяется тем, для чего мы синтезируем новую молекулу, какие функции хотим от нее получить? Задача эта непростая и требует нетривиальных подходов.

В докладе будут рассмотрены новые необычные органические моно- и бирадикалы, структурный дизайн которых создает предпосылки для реализации динамических процессов различной природы, в том числе:

- новые *смешанновалентные радикалы и бирадикалы*, содержащие несколько одинаковых центров, находящихся в различных редокс-состояниях и связанных *двойным линкером*, что позволяет тонко настраивать эффективность переноса электрона между ними;
- *радикальные системы, содержащие «разводные мосты»*, когда внутримолекулярная мостиковая связь образуется только в определенном редокс-состоянии и обусловлена возможностью его дополнительной стабилизации.

Перечисленные стратегии – это путь к *редокс-амбиполярности*, т.е. к стабилизации нескольких валентных состояний (анион, радикал, катион). Редокс-амбиполярные радикалы очень востребованы для создания редокс-активных электродных материалов нового поколения и органических полупроводников.

Помимо стабилизации редокс-состояний, использование динамических линкеров открывает еще одно направление, важное как в фундаментальном, так и прикладном аспекте. Уменьшение конформационной подвижности молекулы может приводить к появлению/разжиганию люминесцентных свойств в определенном редокс-состоянии молекулы. Такие соединения, проявляющие *внутренний электрофлуорохромизм*, редки и представляют интерес как основа органических светодиодов (OLED), редокс-переключаемых устройств и др.

В докладе будет показано дальнейшее развитие принципов молекулярного дизайна родоначальных структур, впервые описанных в [1-4], на примере новых радикалов.

[1] T. Magdesieva, V. Sentyurin, O. Levitskiy, Molecular design of ambipolar redox-active open-shell molecules: Principles and implementations, *Curr. Opin. Electrochem.* **2020**, 24 15–23.

[2] V. Sentyurin, O. Levitskiy, T. Magdesieva, *Chem.-A Eur. J.* **2023**, e202301250

[3] Magdesieva et al, *J. Am. Chem. Soc.*, **2024**, 146, p. 26261

[4] O. Levitskiy, I. Prolubshikov, T. Magdesieva, *Eur. J. Org. Chem.*, **2024**, 27, e202400323

Благодарности: работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант 25-13-00135)

e-mail: tvn@org.chem.msu.ru

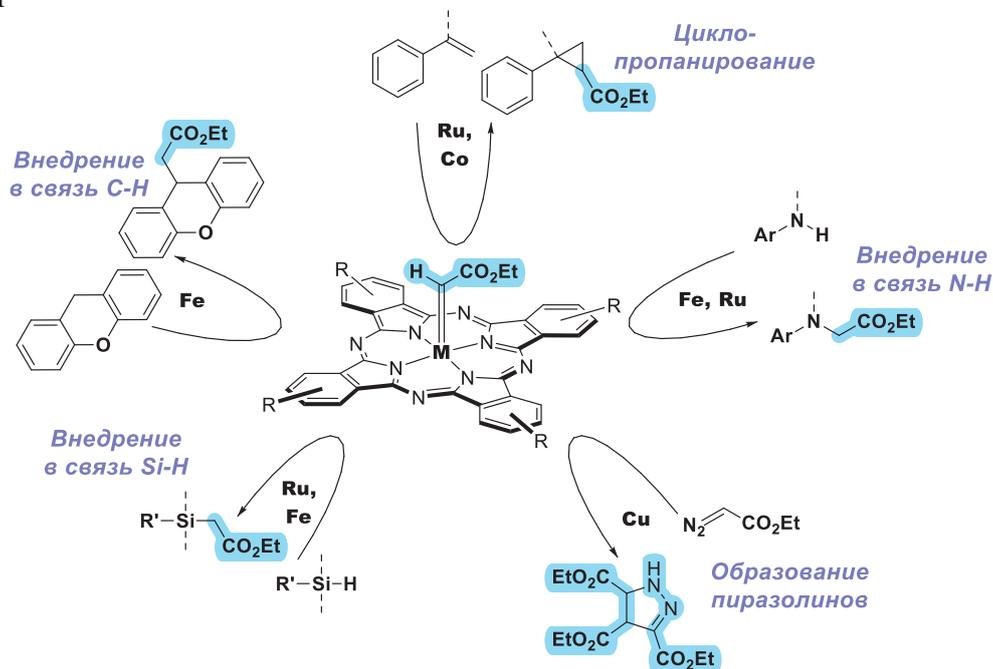
КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ФТАЛОЦИАНИНОВ В РЕАКЦИЯХ ПЕРЕНОСА КАРБЕНОВ

А.Г. Мартынов^а

^аИФХЭ РАН, Москва, Россия

Перенос карбенов представляет собой один из наиболее активно изучаемых процессов в современном органическом синтезе. В настоящее время каталитический перенос карбенов осуществляется с использованием широкого спектра координационных и металлорганических соединений переходных металлов, включающего комплексы на основе порфириновых лигандов. Фталоцианиновые комплексы, несмотря на структурное сходство с порфиринами и высокую каталитическую активность в ряде превращений [1], в течение продолжительного времени практически не находили применения в реакциях переноса карбенов.

В докладе будут представлены экспериментальные данные, характеризующие каталитическую активность фталоцианинатов различных переходных металлов в реакциях переноса карбенов, а также результаты анализа экспериментальных результатов с применением высокоуровневых квантово-химических методов. Развитие такого теоретико-экспериментального подхода позволит установить корреляции между структурными особенностями координационных соединений фталоцианинового ряда и их каталитическими свойствами. Полученные результаты могут быть использованы для целенаправленного конструирования новых каталитических систем с улучшенными характеристиками.



[1] I. A. Sorokin, Phthalocyanine Metal Complexes in Catalysis, *Chem. Rev.*, **2013**, *113*, 8152–8191.

Благодарности – Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект 25-13-00332

e-mail: martynov@phych.ac.ru

TARGETED MOLECULAR ASSEMBLY OF ORGANIC DRUGS CONJUGATES WITH METALS. THE COOPERATIVE PHARMACOLOGICAL EFFECT

E. Milaeva

*M.V. Lomonosov Moscow State University,
Department of Medicinal Chemistry & Fine Organic Synthesis, Moscow, Russia*

The field of metal-based drugs nowadays expands the pharmaceutical market and opens the possibility to treat some diseases that are not cured by organic medicines [1].

We resolved the strategic problem of developing a new approach to targeted low molecular weight synthetic hybrid metal-based molecules. This approach is based on medicinal chemistry approach combining organic drug and metal containing fragment (Fig. 1) for selective binding of pharmacologically relevant intracellular structures (targets). Organic drug might serve as a delivery agent to its target improving thereby the activity by the presence of metal. On the other hand, the dissociation of metal complex guides both metal and organic drug to different targets which provides multimodal mode of action and/or cooperative pharmacological effect.

TARGETED MOLECULAR ASSEMBLY OF ORGANIC DRUGS CONJUGATES WITH METALS



**Vector –
organic drug**

**Metal with proved
pharmacological activity
Pt, Sn, Au, Ga, In, Ce, La
Fe, Co, Ni, Cu, Zn,**

Dual-Potency Agents

The target-focused synthesis, physico-chemical properties and physiological activity of various metal complexes (Pt, Sn, Au, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, In, Ce, La) with non-steroidal anti-inflammatory and antiandrogenic drugs, cytoprotectors and antioxidants *in vitro* and *in vivo* will be discussed [2-4].

For construction of new multitargeted substances we synthesized several metal-based compounds combined with non-steroidal anti-inflammatory drugs. Results of ¹H, ¹³C, ¹¹⁹Sn NMR, IR, ESI-MS DPPH, CUPRAC, NBT, LOX, and MTT methods demonstrated that the combinations of metal compounds with non-steroid anti-inflammatory agents are a perspective road to new antitumor strategies.

[1] E.R. Milaeva. Inorganic Medicinal Chemistry. - Moscow University Press, 2022. - 224p.

[2] D.B. Shpakovsky, D.A. Berseneva, Y.A. Gracheva, T.A. Antonenko, Y.F. Oprunenko, V.V. Britikov, E.V. Britikova, E.R. Milaeva. *Mend. Comm.*, 2024, 34, 22.

[3] T.A. Antonenko, Y.A. Gracheva, D.B. Shpakovsky, V.A. Tafeenko, E.F. Shevtsova, P.N. Shevtsov, A.A. Nazarov, E.R. Milaeva. *Int. J. Mol. Sci.*, 2023, 24, 2024.

[4] T.A. Antonenko, Y.A. Gracheva, D.B. Shpakovsky, V.A. Tafeenko, D.M. Mazur, E.R. Milaeva. *J. Organomet. Chem.*, 2022, 960, 122191.

Acknowledgements - Financial support of RSF (grant 22-63-00016).

e-mail: milaeva@med.chem.msu.ru

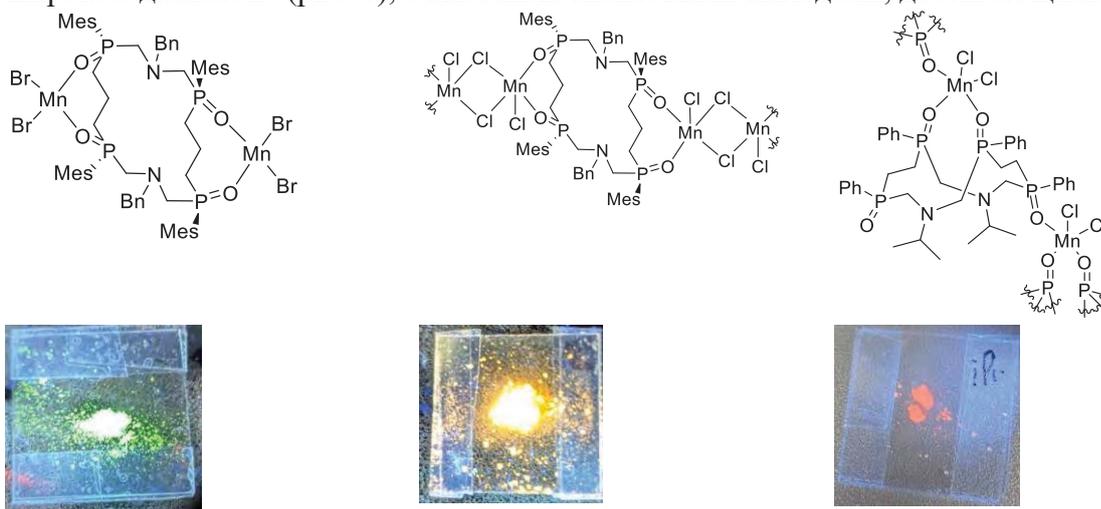
ДИЗАЙН ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ КОМПЛЕКСОВ МАРГАНЦА(II) НА ОСНОВЕ МАКРОЦИКЛИЧЕСКИХ ФОСФИНОКСИДОВ

Э.Мусина^a, И. Насибуллин^a, А.Карасик^a

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

Комплексы марганца(II) с органическими лигандами, обладающие люминесцентными свойствами, интенсивно исследовались в течение последних десятилетий благодаря интригующим оптическим, электронным, механическим, термическим и магнитным свойствам [1,2]. Они демонстрируют высокую квантовую эффективность излучения и долгоживущую фосфоресцентную эмиссию, сопоставимую с комплексами на основе благородных металлов, таких как иридий(III), платина(II), при этом имеют низкую стоимость и токсичность. Природа излучения комплексов марганца(II) обусловлена d-d переходами (${}^4T_1(G) \rightarrow {}^6A_1$), связанными с напряженностью кристаллического поля, которое зависит от химической структуры лиганда и координационного числа. Таким образом, управлять люминесцентными свойствами комплексов марганца(II) можно регулируя структуру лиганда, органический противоион и координационное число. В качестве подобных лигандов мы предложили использовать макроциклические фосфиноксиды, содержащие по четыре фосфорильные группы. В зависимости от размера макроцикла, P=O фрагменты по-разному предорганизованы для комплексообразования, что обеспечивает вариативность типов координации с ионом марганца, величин хелатных углов и координационного полиэдра.

На основе новых 14- и 16-членных тетрафосфорильных соединений были синтезированы комплексы, в которых ион марганца(II) находится в тетраэдрическом, тригонально бипирамидальном и октаэдрическом окружении, люминесцирующие в широком диапазоне (рис. 1), с высокими квантовыми выходами, достигающими 88%.



[1] P. She, Y. Ma, Y. Qin, M. Xie, F. Li, S. Liu, W. Huang, Q. Zhao, *Adv. Optical Mater.* **2020**, 8, 2000985

[2] Y. Qin, P. She, X. Huang, W. Huang, Q. Zhao. *Coord. Chem. Rev.*, **2020**, 416, 213331

Работа выполнена за счет гранта Российского научного Фонда и Академии наук Республики Татарстан по проекту № 25-23-20201

e-mail: elli@iopc.ru

(ТИА)КАЛИКС[4]АРЕНЫ КАК УНИВЕРСАЛЬНЫЕ СТРОИТЕЛЬНЫЕ БЛОКИ ДЛЯ РАЦИОНАЛЬНОГО ДИЗАЙНА 0D-3D КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ С НАСТРАИВАЕМОЙ СТРУКТУРОЙ И СВОЙСТВАМИ

А.С. Овсянников^{a,b}, И.Д. Шутилов^{a,b}, Ю.В. Стрельникова^{a,b}, А.А. Иова^{a,b}, Д.Р. Исламов^c,
И.А. Литвинов^{a,b}, А.Т. Губайдуллин^{a,b}, П.В. Дороватовский^d, С.Е. Соловьёва^{a,b}, И.С.
Антипин^{a,b}

^aИнститут органической и физической химии им. А.Е. Арбузова, ФИЦ КазНЦ РАН,
Казань, Россия

^bКазанский федеральный университет, Казань, Россия

^cЛаборатория структурного анализа биомакромолекул ФИЦ КазНЦ РАН, Казань,
Россия

^dНИЦ «Курчатовский Институт», Москва, Россия

(Тиа)каликс[4]арены (Схема 1) являются универсальными молекулярными строительными блоками, которые широко используются в координационной супрамолекулярной химии для создания функциональных кристаллических материалов [1,2]. В данной работе будут представлены основные синтетические подходы, направленные на получение дискретных координационных «клеток» и металлокластеров на основе катионов $3d$ -/ $4f$ элементов, а также $1D$ - $3D$ $3d$ -/ $4f$ -координационных координационных полимеров, способных демонстрировать настраиваемые магнитные, люминесцентные свойства, а также адсорбционные свойства (пористость) [3-11]. Также будут обсуждаться взаимосвязь структуры и свойств полученных кристаллических $0D$ - $3D$ координационных соединений.

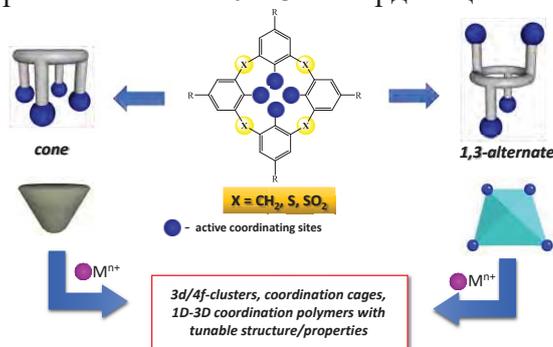


Схема 1

- [1] A.S. Ovsyannikov, S.E. Solovieva, I.S. Antipin *et al*, *Coord. Chem. Rev.* **2017**, 352, 151
- [2] A.S. Ovsyannikov, S.E. Solovieva, I.S. Antipin *et al*, *Coord. Chem. Rev.*, **2024**, 513, 215846.
- [3] A.S. Ovsyannikov, S.E. Solovieva, I.S. Antipin *et al*, *RSC Adv.* **2020**, 10, 11755.
- [4] A.S. Ovsyannikov, S.E. Solovieva, I.S. Antipin *et al*, *New J. Chem.* **2024**, 48, 203.
- [5] A.S. Ovsyannikov, S.E. Solovieva, I.S. Antipin *et al*, *Chem. Commun.* **2022**, 58, 13628.
- [6] A.S. Ovsyannikov, S.E. Solovieva, I.S. Antipin *et al*, *Nanoscale*, **2025**, 17, 1980-1989.
- [7] A.S. Ovsyannikov, S.E. Solovieva, I.S. Antipin *et al*, *CrystEngComm*, **2024**, 26, 6789-6795
- [8] A.S. Ovsyannikov, S.E. Solovieva, I.S. Antipin *et al*, *Eur.JIC*, **2022**, e202200464.
- [9] A.S. Ovsyannikov, S.E. Solovieva, I.S. Antipin *et al*, *Eur.JIC*, **2025**, 28, e202400581
- [10] A.S. Ovsyannikov, S.E. Solovieva, I.S. Antipin *et al*, *Dalton Trans.*, **2025**, DOI: 10.1039/D5DT00856E
- [11] A.S. Ovsyannikov, S.E. Solovieva, I.S. Antipin *et al*, *Dalton Trans.*, **2025**, DOI: 10.1039/D5DT00936G

Благодарности: Работа поддержана грантом РФФ № 22-73-10139.

e-mail: osaalex2007@rambler.ru

ИОДОНИЕВЫЕ КАТИОНЫ В ДИЗАЙНЕ ПОРИСТЫХ НЕВАЛЕНТНО-СВЯЗАННЫХ МАТЕРИАЛОВ

П.С. Постников^a, Н.С. Солдатова^a, G. Resnati^{a,b}, Д.М. Иванов^c, П.А. Абрамов^{a,d}, В.Ю. Кукушкин^c

^a Томский политехнический университет, Томск, Россия

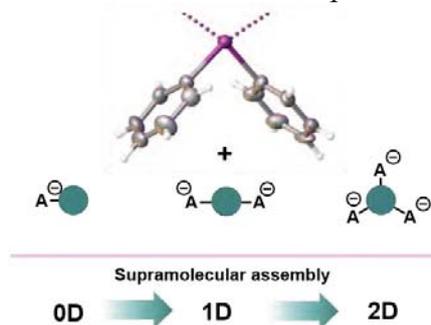
^b Politecnico di Milano, Milan, Italy

^c Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

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

Невалентно-связанные каркасные соединения представляют собой перспективные материалы для сорбции и сепарации, обладающие важным свойством динамической самосборки. Однако, одной из ключевых задач, стоящих перед исследователями, является разработка подходов к дизайну соединений данного типа, позволяющих получать стабильные структуры предсказуемым образом.

В докладе будут представлены результаты систематического исследования супрамолекулярной организации диарилиодониевых катионов и методы управления их структурой и свойствами. Так, будут освещены вопросы супрамолекулярной организации иодониевых катионов с металлатами [1], включая и полиоксометаллаты [2], а также органическими анионами [3]. Особое внимание будет уделено вопросам формирования стабильных галогенно-связанных пористых каркасов [4].



[1] I.S. Aliyarova, D.M. Ivanov, N.S. Soldatova, A.S. Novikov, P.S. Postnikov, M.S. Yusubov, V.Yu. Kukushkin, *Cryst. Growth Des.*, **2021**, *21*, 1136–1147; V.V. Suslonov, N.S. Soldatova, D.M. Ivanov, B. Galmés, A. Frontera, G. Resnati, P.S. Postnikov, V.Yu. Kukushkin, N.A. Bokach, *Cryst. Growth Des.*, **2021**, *21*, 5360–5372; V.V. Suslonov, N.S. Soldatova, P.S. Postnikov, G. Resnati, V.Yu. Kukushkin, D.M. Ivanov, N.A. Bokach, *Cryst. Growth Des.*, **2022**, *22*, 2749–2758; I.S. Aliyarova, E.Yu. Tupikina, N.S. Soldatova, D.M. Ivanov, P.S. Postnikov, M. Yusubov, V.Yu. Kukushkin, *Inorg. Chem.*, **2022**, *61*, 15398–15407;

[2] N.S. Soldatova, A.D. Radzhabov, D.M. Ivanov, S. Burguera, A. Frontera, P.A. Abramov, P.S. Postnikov, V.Yu. Kukushkin, *Chem. Sci.*, **2024**, *15*, 12459–12472

[3] N.S. Soldatova, P.S. Postnikov, V.V. Suslonov, T.Yu. Kissler, D.M. Ivanov, M.S. Yusubov, B. Galmés, A. Frontera, V.Yu. Kukushkin, *Org. Chem. Front.*, **2020**, *7*, 2230–2242; N.S. Soldatova, V.V. Suslonov, D.M. Ivanov, M.S. Yusubov, G. Resnati, P.S. Postnikov, V.Yu. Kukushkin, *Cryst. Growth Des.*, **2023**, *23*, 413–423; I.I. Fedorova, N.S. Soldatova, D.M. Ivanov, K. Nikiforova, I.S. Aliyarova, M.S. Yusubov, P.M. Tolstoy, R.M. Gomila, A. Frontera, V.Yu. Kukushkin, P.S. Postnikov, G. Resnati, *Cryst. Growth Des.* **2023**, *23*, 2661–2674; A.D. Radzhabov, A.I. Ledneva, N.S. Soldatova, I.I. Fedorova, D.M. Ivanov, A.A. Ivanov, M.S. Yusubov, V.Yu. Kukushkin, P.S. Postnikov. *Int. J. Mol. Sci.* **2023**, *24*, 14642.

[4] N.S. Soldatova, P.S. Postnikov, D.M. Ivanov, O.V. Semyonov, O.S. Kukurina, O. Guselnikova, Y. Yamauchi, T. Wirth, V.V. Zhdankin, M.S. Yusubov, R.M. Gomila, A. Frontera, G. Resnati, V.Yu. Kukushkin, *Chem. Sci.*, **2022**, *13*, 5650–5658.

Благодарности: авторы благодарят проект РФФ 21-73-20031П.

e-mail: postnikov@tpu.ru

АКТУАЛЬНЫЕ ЗАДАЧИ И ВЫЗОВЫ В ХИМИИ N-ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ КАРБЕНОВ

Д.О. Прима^а, Р.О. Паньков^а, А.М. Ханипова^а, В.П. Анаников^а

^аИнститут органической химии им. Н.Д. Зелинского,
Россия, Москва, 119991, Ленинский пр-кт, Д. 47

Химия N-гетероциклических карбенов (ННС) активно развивается на пересечении катализа, материаловедения и биомедицинских исследований. Однако несмотря на успехи в синтезе и практическом применении ННС-комплексов, ряд фундаментальных задач по-прежнему остаётся нерешённым.

Одной из ключевых проблем остаётся координационная нестабильность ННС-лигандов в системах с участием переходных металлов. Высокая донорная способность этих лигандов с одной стороны обеспечивает прочное связывание с центрами металлов, но с другой — нередко приводит к образованию каталитически инертных комплексов или к каталитической системе типа «коктейль». Это особенно критично в системах с несколькими катализаторами, где лишняя координация способна затруднить доступ к активному центру и изменить путь реакции.

Вторая важная задача — управление восстановительными процессами и селективностью реакций. В реакциях полимеризации, катализируемых ННС-комплексами, необходима тонкая настройка как лиганда, так и со-катализатора – любое отклонение может привести к потере селективности или активности.

Существенным остаётся и пробел в механистическом понимании поведения металл-ННС-комплексов в биологических системах. Известно, что некоторые из них обладают выраженной цитотоксической активностью, в том числе за счёт индуцирования апоптоза через разрушение митохондрий и генерацию активных форм кислорода. Однако до сих пор не определены молекулярные мишени и точные пути действия, что ограничивает рациональную разработку препаратов.

Не менее важны и прикладные аспекты устойчивости и повторного использования ННС-лигандов. Попытки иммобилизации ННС на твердых носителях с целью многократного применения в гетерогенном катализе наталкиваются на сложности. Простая посадка лиганда часто сопровождается потерей каталитических свойств или снижением стабильности. Поэтому разработка устойчивых, но функциональных гетерогенных форм катализаторов остаётся актуальной задачей [1,2].

Таким образом, дальнейший прогресс в области химии ННС требует комплексного подхода: от углублённого механистического изучения до создания устойчивых и селективных каталитических систем. Методичное решение описанных ограничений откроет новые перспективы для применения ННС как в фундаментальных исследованиях, так и в практических задачах – от экологически безопасного катализа до разработки лекарственных средств нового поколения.

[1] D.O. Prima, N.S. Kulikovskaya, R.A. Novikov, A.Yu. Kostyukovich, J.V. Burykina, V.N. Chernyshev, V.P. Ananikov, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2024**, e202317468.

[2] R. Zhong, A. C. Lindhorst, F. J. Groche, F. E. Kühn, *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 3, 1970–2058.

Благодарности - работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 24-43-02042.

e-mail: prima@ioc.ac.ru

КОМПЛЕКСЫ ОЛОВА(IV) И ИНДИЯ(III) С ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА

П.А. Егоров, Н.С. Майоров, П.В. Приходченко

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

Удивительно, но среди координационных пероксосоединений малоизученными остаются комплексы с пероксидом водорода, хотя они являются метаболитами биохимических реакций и постоянно образуются в живых клетках. Сложности синтеза и характеристики комплексов с пероксидом водорода обусловлены его низкой основностью по сравнению с большинством других полярных растворителей. В данной работе предложено использовать безводный пероксид водорода как растворитель и как лиганд для получения комплексов с тетрахлоридом олова. Образование комплексов $\text{SnCl}_4(\text{H}_2\text{O}_2)_2$ и $\text{SnCl}_4(\text{H}_2\text{O}_2)(\text{H}_2\text{O})$ в системе $\text{SnCl}_4\text{-H}_2\text{O}_2$ установлено методом ^{119}Sn и ^{17}O ЯМР. Добавление в систему 18-краун-6 позволило выделить кристаллические комплексы $\text{SnCl}_4(\text{H}_2\text{O}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 18\text{-краун-6}$ и $2[\text{SnCl}_4(\text{H}_2\text{O}_2)(\text{H}_2\text{O})] \cdot 18\text{-краун-6}$ и впервые для комплексов с пероксидом водорода получить полные структурные данные с локализованными атомами водорода. Также впервые получены и структурно охарактеризованы комплексы индия(III) с пероксидом водорода, $[\text{InCl}_3(\text{H}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O}_2)] \cdot 18\text{-crown-6}$, $[\text{InCl}_2(18\text{-crown-6})][(\text{H}_2\text{O}_2)\text{InCl}_4]$ и $[\text{fac-InCl}_3(\text{H}_2\text{O}_2)0.5(\text{H}_2\text{O})0.5(18\text{-crown-6})]$. По данным структурных исследований и DFT расчетов сделан вывод о ключевой роли водородных связей координированного пероксида водорода с молекулами краун-эфира. Водородные связи не только сами стабилизируют кристаллическую структуру, но и усиливают координационное взаимодействие лиганда H_2O_2 с атомом олова(IV) или индия(III) в соответствующих комплексах [1].

[1] A.G. Medvedev, P.A. Egorov, et.al. *Nat. Commun.* **2024**. 15, 5758.

Благодарности - работа выполнена в рамках проекта 22-13-00426-П Российского научного фонда.

e-mail: prikhrman@gmail.com

50 ЛЕТ ХИМИИ ФУЛЛЕРЕНОВ: ДОСТИЖЕНИЯ И ПЕРСПЕКТИВЫ

Д.Ш. Сабиров

Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН, Уфа, Россия

Фуллерены изучаются более 50 лет, если взять за точку отсчета первые работы в этой области, опубликованные химиками-теоретиками [E. Osawa, *Kagaku*, **1970**, 25, 854; Д.А. Бочвар, Е.Г. Гальперн, *Докл. АН СССР*, **1973**, 209, 610]. Интерес к этим соединениям обусловлен уникальным сочетанием структурных особенностей и электронного строения, в числе которых высокая симметрия молекул, размер ~1 нм, богатая система π -электронов, наличие внутренней полости и др. Фуллерены – единственная аллотропная форма углерода, растворимая в органических растворителях, что открывает широкие возможности для их органической химии.

В докладе рассмотрены достижения химии фуллеренов, включающие успехи в их селективной функционализации (реакции Бингеля–Хирша, Прато, механохимические превращения, сонохимия C_{60} , C_{70} и их производных и др.), генерации и дезактивации электронно-возбужденных состояний, использовании производных фуллеренов в органических солнечных элементах и системах с молекулярным переключением. Радикальные реакции фуллеренов и фуллеренолов лежат в основе их антиоксидантных и ингибирующих свойств, осуществлен предиктивный дизайн производных C_{60} с модулируемой биологической активностью. Экспериментальными и теоретическими методами изучаются фуллеренсодержащие полимеры, обладающие повышенной устойчивостью к термоокислительной деструкции. Квазиодномерные наноструктуры с ковалентно связанными каркасами C_{60} рассматриваются в качестве фотокаталитических систем для расщепления воды.

Химия эндофуллеренов включает вопросы самосборки эндофуллеренов $X@C_n$ в процессе электродугового синтеза, а также инкапсуляции молекул-гостей внутрь фуллереновых клеток с помощью методологии «молекулярной хирургии». Обсуждаются перспективы применения эндофуллеренов в качестве элементов квантовых компьютеров и радиофармацевтических препаратов.

В начале 2000-х гг. фуллерены C_{60} , C_{70} и их катион-радикалы были детектированы в веществе туманностей и околозвездных конвертов. В этом ключе в докладе рассматриваются достижения в изучении механизма образования C_{60} из молекул C_2 и теоретическая астрохимия фуллеренов. Особое внимание уделяется органокатализу соединениями C_{60} , в том числе лабораторным экспериментам по образованию прекурсоров биогенных молекул в условиях радиолиза модельного космического льда в присутствии C_{60} .

Химия фуллеренов развивается как самостоятельное направление и оказывает влияние на структурную химию в аспекте изучения фуллереноподобных соединений и молекул-клеток – каркасных силикатов, неорганических фуллеренов, клатратов и др.

e-mail: sabirovdsh@mail.ru, ink@anrb.ru

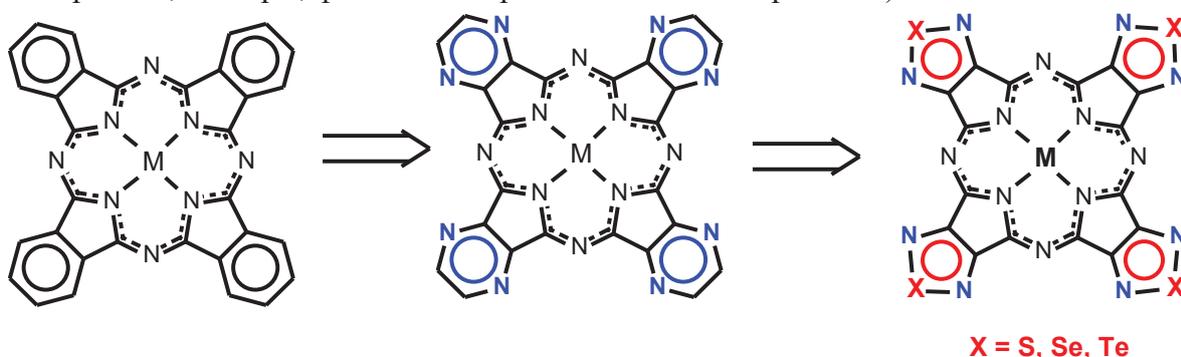
КАРБОКСИЗАМЕЩЕННЫЕ ПОРФИРАЗИНЫ - ОСНОВА ДЛЯ НОВЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

П.А. Стужин^а, Х. Ванг^б

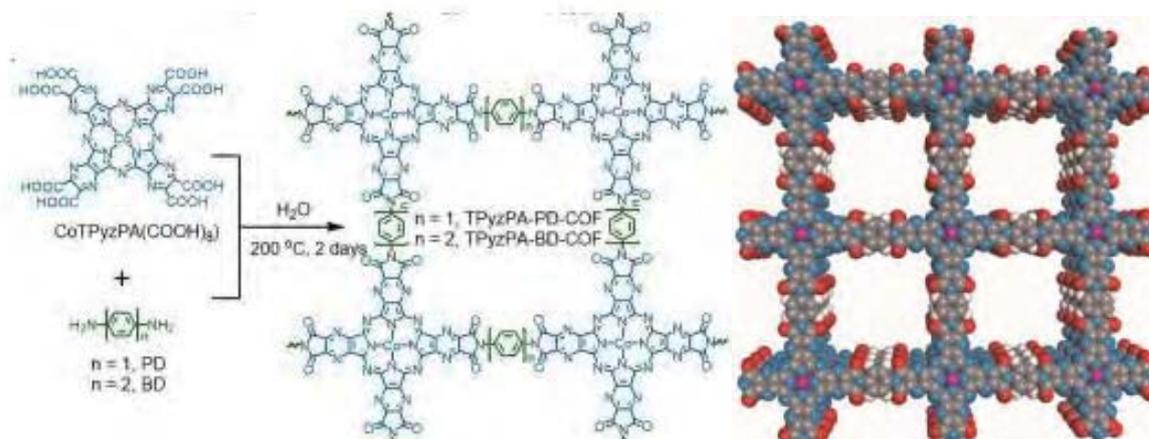
^аИвановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

^бПекинский университет науки и технологий, Пекин, Китай

В докладе рассматриваются подходы к получению пористых супрамолекулярных каркасных структур различного типа (MOF, HOF, COF) на основе гетероциклических аналогов фталоцианинов, содержащих электронодефицитные гетероциклы (пиразин, 1,2,5-триадиазол [1-4]) и перспективы создания на их основе новых функциональных материалов для различных областей применения (биомедицина, органическая электроника, сенсоры, фото- и электрокаталитические процессы).



Продемонстрированы возможности получения и применения пористых MOF, HOF, COF на основе карбоксизамещенных тетрапирaziнопорфиразинов [5].



- [1] M.P. Donzello, C. Ercolani, P. A. Stuzhin, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, 250, 1530-1561
[2] M.P. Donzello, C. Ercolani, V. Novakova, P. Zimcik, P.A. Stuzhin, *Coord. Chem. Reviews.* **2016**, 309, 107-179.
[3] V. Novakova, M.P. Donzello, C. Ercolani, P. Zimcik, P. A. Stuzhin, *Coord. Chem. Reviews.* **2018**, 361, 1-73.
[4] P.A. Stuzhin, S.S.Ivanova, O.I.Koifman, *Russ. Chem. Reviews* **2024**, 93, RCR5125, 242-253.
[5] X. Ding, Z. Zhou, A.E. Chufarin et al *Chemical Engineering Journal*, **2025**, 518, 164913.

Благодарности -

Российский фонд фундаментальных исследований (грант № 23-43-00136).
e-mail: stuzhin@isuct.ru

РАЦИОНАЛЬНЫЙ ДИЗАЙН ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ 1,3-ДИКЕТОНАТОВ ЛАНТАНОИДОВ – ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ НА ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА

И.В. Тайдаков^a, М.Т. Метлин^a, Д.А. Метлина^a, В.М. Коршунов^a, С.Р. Заниздра^a, А.В. Цориева^a

^aФизический институт им. П.Н. Лебедева РАН (ФИАН), Москва, Россия

Рациональный дизайн эффективных люминофоров на основе комплексов лантанидов представляет собой актуальную задачу в области современной координационной химии и химического материаловедения. Один из таких подходов основан на оптимизации путей переноса энергии между органическим лигандом и центральным ионом-излучателем.

Было показано, что введение галогена или других тяжелых гетероатомов в различные фрагменты 1,3-дикетонатных лигандов оказывает существенное влияние на ряд факторов, определяющих эффективность лигандов, в том числе на факторы, определяющие эффективность переноса энергии и электронного возбуждения. В частности, такая модификация структуры позволяет гибко настраивать энергии соответствующих синглетных и триплетных уровней лиганда. Она также подавляет нежелательные процессы нерадиационной релаксации возбужденных состояний, а в некоторых случаях позволяет полностью «переключать» пути передачи энергии возбуждения между лигандом и ионом.

В сообщении будут подробно рассмотрены различные типы структурной модификации 1,3-дикетонатных лигандов и их влияние на фотофизические свойства получаемых лигандов. Также будет рассмотрено влияние этих модификаций на люминесцентные свойства нейтральных координационных соединений некоторых трехвалентных лантанидов.

Благодарности – Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (Проект РНФ № 25-13-00399).

e-mail: taidakov@gmail.com

МНОГООБРАЗИЕ И ФУНКЦИОНАЛЬНОСТЬ: КОМПЛЕКСЫ МЕДИ(I) И СЕРЕБРА(I) С ПРОИЗВОДНЫМИ ПИРАЗОЛА

А.А. Титов, О.А Филиппов, Е.С Шубина

ИНЭОС РАН, Москва, Россия

Производные пиразола представляют собой высокоперспективный класс лигандов в координационной химии благодаря их способности образовывать устойчивые комплексы с d^{10} -металлами, такими как медь(I) и серебро(I). Эти соединения характеризуются структурным разнообразием и уникальными функциональными свойствами, что обуславливает их широкое применение в люминесценции, катализе, биоимиджинге и материаловедении. Пиразолат-анион может выступать не только в роли лиганда, но и как противоион, что позволяет получать разнообразные координационные мотивы, включая: циклические и полимерные структуры, кластерные соединения и металл–органические каркасы.[1] Заместители в пиразольном ядре позволяют регулировать стерические и электронные эффекты, что позволяет определять геометрию и реакционную способность соединений. Введение вспомогательных лигандов (N- и P-донорные соединения) – повышает стабильность комплексов и расширяют возможности их пост модификации.[2] Главная особенность пиразолатных комплексов – это их функциональные свойства. Люминесцентным поведением можно управлять за счет структуры комплексов и введения дополнительных лигандов. С другой стороны, данный класс соединений эффективен в некоторых каталитических процессах, в том числе в фотокатализе.

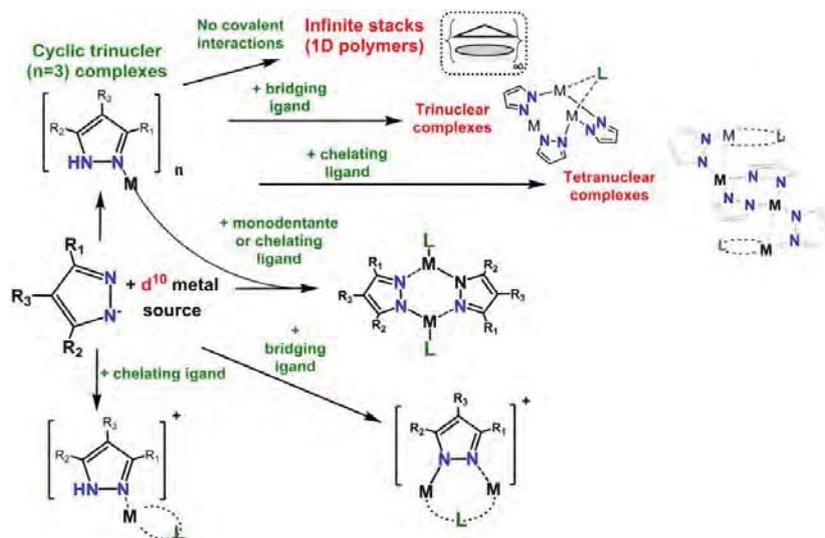


Рисунок 1. Некоторые пути получения комплексов металлов 11 группы с производными пиразола.

Таким образом, пиразолатные комплексы d^{10} -металлов представляют собой важный объект исследований, открывающий перспективы для разработки новых функциональных материалов и катализаторов.

[1] A. P. Olbrykh, G. B. Yakovlev, A. A. Titov, E. S. Shubina, *Crystals*. **2025**, *15*, 115.

[2] K. F. Baranova, A. A. Titov, J. R. Shakirova, V. A. Baigildin, A. F. Smol'yakov, D. A. Valyaev, G.-H. Ning, O. A. Filippov, S. P. Tunik, E. S. Shubina., *Inorg. Chem.* **2024**, *63*, 16610.

Благодарности: работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 19-73-20262).

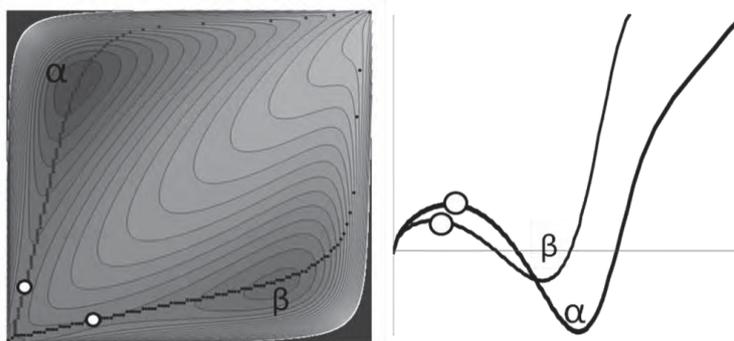
e-mail: tit@ineos.ac.ru

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ПУТЕЙ ФОРМИРОВАНИЯ МОРФОЛОГИИ ЧАСТИЦ

В. Федосеев

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

Особенности химических и фазовых превращений в малом объеме лежат в основе новых химических технологий, позволяющих получать материалы с необычными свойствами, составом и морфологией. В рамках химической термодинамики выполнен анализ условий, при которых могут возникать структуры с Янус и core-shell конфигурацией и смоделированы размерные эффекты при фазовых переходах бинарной расслаивающейся смеси. Все возможные состояния ядро-оболочка (core-shell) бинарного расслаивающегося раствора отображены в виде энергетической поверхности, Это позволяет прогнозировать условия возникновения и существования стабильных, метастабильных и неустойчивых состояний типа ядро-оболочка (core-shell). Например, на рисунке показаны пути перехода (овражные траектории) между гомогенным и гетерогенными равновесными состояниями, и энергетические профили, демонстрирующие изменение энергии в процессе расслаивания смеси [1]. В этом примере образование более устойчивого состояния (α) менее вероятно, так как его критический зародыш имеет более высокую энергию образования и размер. Это важно, если вместо ожидаемой полимерной капсулы может образоваться полимерное ядро.



Устойчивость гомогенного и гетерогенных состояний и характеристики критических зародышей можно менять за счёт концентрации смеси, размера частиц, температуры. Другой рассмотренный в докладе аспект связан с конкуренцией Янус и core-shell конфигураций, которая для малых частиц осложнена размерными эффектами. Рассмотрено равновесие, возникающее при компенсации поверхностных сил [2]. Показано, что геометрические характеристики янус-частиц существенно зависят от объёмной доли сосуществующих фаз. Сделан вывод о необходимости учёта изменения геометрических параметров при моделировании янус-частиц с меняющейся степенью расслаивания. Зависимость кривизны межфазных границ от степени расслаивания необходимо учитывать при моделировании наночастиц.

[1] В.Б. Федосеев, ФТТ, **2024**, 66, № 11, 1993–1997.

[2] В.Б. Федосеев, Письма в ЖТФ, **2025**, 51, № 11, 22-25.

Благодарности. Работа выполнена в соответствии с государственным заданием ИМХ РАН.

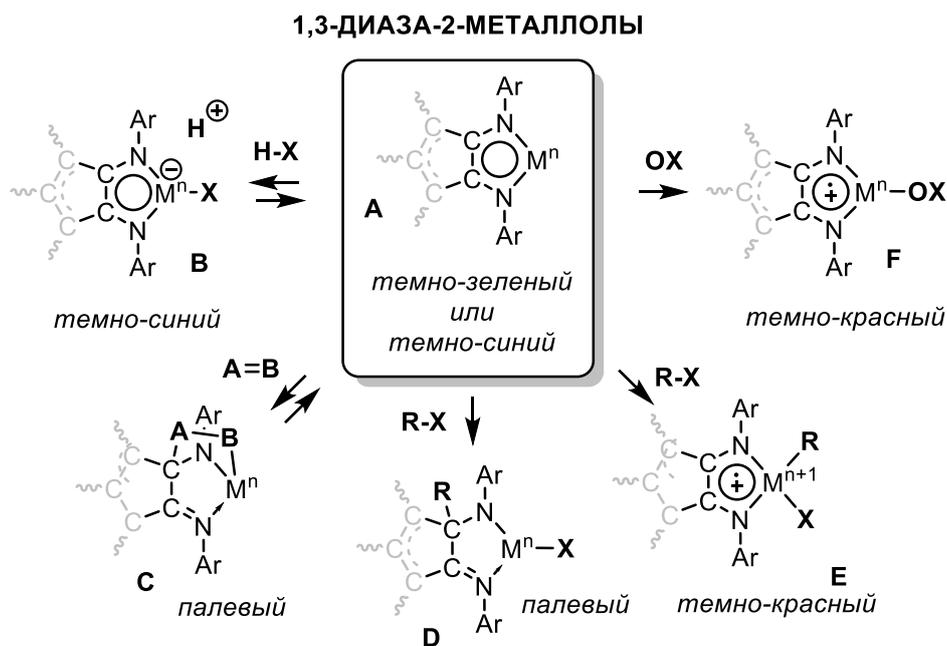
e-mail: vbfedosseev@yandex.ru

1,3-ДИАЗА-2-МЕТАЛЛОЛЫ НА ОСНОВЕ АЦЕНАФТЕН-1,2-ДИИМИНА

И.Л. Федюшкин

*Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук,
Нижний Новгород, ул. Тropicина 49*

Восстановление аценафтен-1,2-дииминов, $1,2-(ArN=C)_2C_{12}H_6$, металлами 1, 2, 13 и 14-ой групп приводит к пятичленным гетероциклам – 1,3-диаза-2-металлолам (ДАМ). Перекрывание p_z орбиталей пяти атомов цикла в этих соединения обеспечивает образование π системы. Свойства ДАМ отличаются от свойств ациклических бисамидов металлов, $(R_2N)_2M$, а также безметалльных имидазолов. В отличие от бисамидов, все ДАМ (формы А, В, Е и F) интенсивно окрашены. Некоторые из них, например Е и F, поглощают в ближней ИК области. Характеристичной реакцией ДАМ является (2+4) циклоприсоединение. В процессе этого превращения перекрывание p_z орбиталей в цикле нарушается и, как следствие, продукты, например, С и D являются слабо окрашенными.



Благодарности – Работа выполнена при поддержке Российской научного Фонда (грант № 24-13-00369).

e-mail: fedushkin@iomc.ras.ru

NON-COVALENT INTERACTIONS AND PROTON-HYDRIDE TRANSFER: EPISODE 25 – MANGANESE

O.A. Filippov^a, D.A. Valyaev^b

^a *A. N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of Russian Academy of Sciences,
Vavilova 28, Moscow, RUSSIA*

^b *Laboratoire de Chimie de Coordination du CNRS, 31077 Toulouse Cedex 4, FRANCE*

Many chemical and biochemical processes, whether stoichiometric or catalytic, include hydrogen transfer reactions where the key step is the formation of intermediate adducts with noncovalent bonds.[1] In the case of transition metal hydrides, the formation of the $M-H^{\delta-} \cdots Acid$ or $M-H^{\delta+} \cdots Base$ adduct entails additional polarisation (repolarisation) of the M-H bond and thus activates the M-H bonds involved in the interaction, which in turn stimulates further transformations. The nature of orbital interactions in the complex determines the reaction pathway: proton transfer to the hydride ligand in the case of donation $\sigma_{MH} \rightarrow \sigma^*_{XH}$, protonation of the metal atom in the case of $n_M \rightarrow \sigma^*_{XH}$, deprotonation of the metal hydride in the case of $n_N \rightarrow \sigma^*_{MH}$, and transfer of the hydride to the Lewis acid in the case of $\sigma_{MH} \rightarrow n^*_B$. [2] The nature of the change in the polarisation of the M-H bond depends only on the type of partner (acid or base) and does not depend on its nature (Brensted or Lewis acid).[3] Application of the concept of non-covalent interactions to manganese(I) hydride complexes allowed us to find a new type of metal-ligand co-operation,[4-6] to determine the possibilities of competitive deprotonation and dehydrogenation of hydride complexes [7].

[1] Belkova, N.V.; Epstein, L.M.; Filippov, O.A.; Shubina, E.S., *Chem. Rev.*, **2016**, *116*, 8545-8587.

[2] Filippov, O.A.; Golub, I.E.; Osipova, E.S.; Kirikina, V.A.; Gutsul, E.I.; Belkova, N.V. *Russ. Chem. Bull.*, **2014**, *63*, 2428-2433.

[3] Belkova, N. V.; Filippov, O. A.; Shubina, E. S. *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 1464-1470.

[4] Kireev, N. V.; Filippov, O. A.; Gulyaeva, E. S.; Shubina, E.; Vendier, L.; Canac, Y.; Sortais, J.-B.; Lugan, N.; Valyaev, D. A. *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 2139-2142.

[5] Buhaibeh, R.; Filippov, O. A.; Bruneau-Voisine, A.; Willot, J.; Duhayon, C.; Valyaev, D. A.; Lugan, N.; Canac, Y.; Sortais, J.-B. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 6727-6731.

[6] Osipova, E. S.; Gulyaeva, E. S.; Kireev, N. V.; Kovalenko, S. A.; Bijani, C.; Canac, Y.; Valyaev, D. A.; Filippov, O. A.; Belkova, N. V.; Shubina, E. S. *Chem. Commun.* **2022**, *58*, 5017-5020.

[7] Osipova, E. S.; Kovalenko, S. A.; Gulyaeva, E. S.; Kireev, N. V.; Pavlov, A. A.; Filippov, O. A.; Danshina, A. A.; Valyaev, D. A.; Canac, Y.; Shubina, E. S.; Belkova, N. V. *Molecules* **2023**, *28*, 3368.

[8] Grineva, A. A.; Valyaev, D. A.; Cesar, V.; Filippov, O. A.; Khrustalev, V. N.; Nefedov, S. E.; Lugan, N. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 7986-7991.

Acknowledgements – This work was supported by Russian Science Foundation grant № 24-13-00283

e-mail: h-bond@ineos.ac.ru

НОВЫЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ЭЛЕМЕНТНОГО ФОСФОРА

Д.Г. Яхваров

*Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова
Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской
академии наук», Казань, Россия*

Разработка и дизайн новых функциональных материалов, молекулярных устройств, сенсоров и эффективных катализаторов является на настоящий момент одним из приоритетных направлений развития современной химической науки. В этом плане соединения фосфора находят всё большее применение не только в качестве лигандов традиционных промышленных катализаторов и биологически активных соединений, но и для создания новых электронных устройств и каталитических систем, обладающих уникальными электронными и каталитическими свойствами [1,2].

Несмотря на то, что соединения фосфора, получаемые на основе белого фосфора, являются очень распространёнными в современной промышленности и медицине, в последнее время значительно возрос интерес к некоторым аллотропным модификациям элементного фосфора, таким как, например, чёрный фосфор (ЧФ), а также его производным: фосфорену, представляющему собой монослой чёрного фосфора, и малослойному чёрному фосфору (МЧФ), состоящему из несколько слоёв фосфорена.

В настоящей лекции будут рассмотрены разработанные методы получения новых функциональных материалов на основе элементного (белого, чёрного) фосфора, которые могут быть применены в качестве катализаторов для процессов получения молекулярного водорода (HER) и восстановления углекислого газа (CO₂RR) [3-5], а также представлены интермедиаты этих превращений [6,7].

[1] A. M. Kuchkaev, S. Lavate, A. M. Kuchkaev, A. V. Sukhov, R. Srivastava, D. G. Yakhvarov, *Energy Technol.*, **2021**, 2100581.

[2] Z. N. Gafurov, A. A. Kagilev, A. O. Kantuykov, O. G. Sinyashin, D. G. Yakhvarov, *Coord. Chem. Rev.*, **2021**, 438. 213889.

[3] A. M. Kuchkaev, A. M. Kuchkaev, A. V. Sukhov, S. V. Sapparina, O. I. Gnezdilov, A. E. Klimovitskii, S. A. Ziganshina, I. R. Nizameev, I. P. Asanov, K. A. Brylev, O. G. Sinyashin, D. G. Yakhvarov, *Int. J. Mol. Sci.*, **2023**, 24, 3095.

[4] A. M. Kuchkaev, A. M. Kuchkaev, A. V. Sukhov, S. V. Sapparina, O. I. Gnezdilov, A. E. Klimovitskii, S. A. Ziganshina, I. R. Nizameev, I. R. Vakhitov, A. B. Dobrynin, D. I. Stoikov, G. A. Evtugyn, O. G. Sinyashin, X. Kang, D. G. Yakhvarov, *Nanomaterials*, **2023**, 13, 826.

[5] A. M. Kuchkaev, A. V. Zhurenok, A. M. Kuchkaev, A. V. Sukhov, V. S. Kashansky, M. M. Nikitin, K. A. Litvintseva, S. V. Cherepanova, E. Yu. Gerasimov, E. A. Kozlova, O. G. Sinyashin, D. G. Yakhvarov. *Kinet. Catal.*, **2024**, 65, 579-585.

[6] D. Yakhvarov, P. Barbaro, L. Gonsalvi, S. M. Carpio, S. Midollini, A. Orlandini, M. Peruzzini, O. Sinyashin, F. Zanobini, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, 45, 4182-4185.

[7] A. M. Kuchkaev, A. M. Kuchkaev, Kh. R. Khayarov, E. M. Zueva, A. B. Dobrynin, D. R. Islamov, D. G. Yakhvarov, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2022**, e202210973.

Благодарности - Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 23-13-00427).

e-mail: yakhvar@iopc.ru

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

БИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ФОТОКАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСОВ Ru(II) И Ir(III) В РЕАКЦИЯХ Ni-КАТАЛИЗИРУЕМОГО АМИНИРОВАНИЯ И СУЛЬФОНИЛИРОВАНИЯ ГАЛОГЕНАРЕНОВ

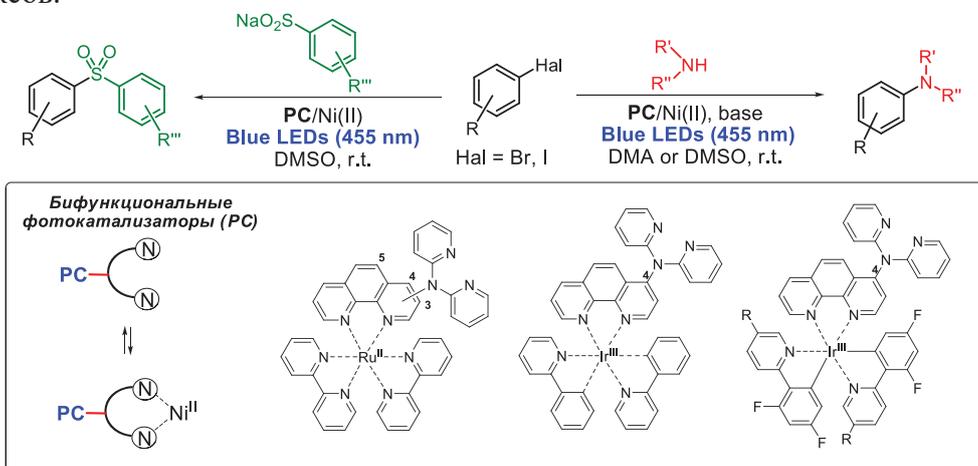
А.С. Абель^a, В.А. Ионова^{a,b}, А.Д. Аверин^a, И.П. Белецкая^a

^aМосковский Государственный Университет имени М.В.Ломоносова, Москва, Россия

^bИнститут нефтехимического синтеза имени А.В.Топчиева РАН, Москва, Россия

Фотокатализ под действием видимого света активно внедряется в органический синтезе, так как данная методология позволяет селективно проводить превращения с участием радикалов в мягких условиях. Сочетание металлокомплексного катализа и фотокатализа открывает путь к генерации под действием видимого света каталитически активных комплексов никеля(0) и никеля(I), что позволяет осуществлять различные реакции с высокой селективностью при комнатной температуре. В таких системах взаимодействие фотокатализатора и металлокомплекса оказывается важным фактором, определяющим эффективность всей каталитической системы. Логичным шагом для повышения активности таких систем является связывание фотосенсибилизатора и металлокомплекса в одну молекулу [1] для обеспечения эффективного переноса электрона.

В данной работе нами синтезированы бифункциональные (гибридные) фотокатализаторы на основе комплексов Ru(II) и Ir(III), содержащие в своем составе дополнительный хелатирующий блок – бис(пиридин-2-ил)амин – который может связывать никель. Исследованы физико-химические свойства и структура полученных комплексов.



Полученные фотокатализаторы исследованы в Ni/фоторедокс-катализируемых реакциях: сульфонилировании и аминировании галогенаренов под действием видимого света. Во всех случаях каталитические системы на основе бифункциональных фотокатализаторов проявили повышенную активность по сравнению с отдельными каталитическими системами.

[1] V.A. Ionova, A.S. Abel, A.D. Averin, I.P. Beletskaya, *Catalysts*, **2023**, 13, 768;

[2] V.A. Ionova, A.S. Abel, A.D. Averin, I.P. Beletskaya, *Adv. Synth. Catal.*, **2024**, 366, 3173–3180;

Благодарности: работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (соглашение от 24.04.2024, № 075-15-2024-547).

e-mail: antonabel@list.ru, v-ionova@mail.ru, beletska@org.chem.msu.ru.

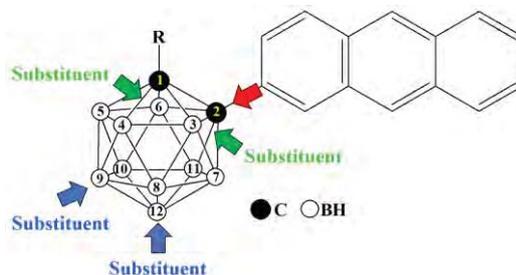
СИНТЕЗ С- И В-АНТРАЦЕНИЛ-ОРТО-КАРБОРАНОВ С РАЗЛИЧНЫМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ В КАРБОРАНОВОМ ЯДРЕ

Ануфриев С.А., Шмалько А.В., Сиваев И.Б., Брегадзе В.И.

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, Москва, Россия

Икосаэдрические высшие карбораны $C_{2}B_{10}H_{12}$ представляют собой кластерные соединения, состоящие из двух атомов углерода и десяти атомов бора, каждый из которых связан с атомом водорода. Соединения на основе карборанов представляют интерес как в медицине, так и в материаловедении. Последнее время активно ведутся работы по синтезу карборансодержащих люминофоров [1]. Представители такого класса соединений, С-антраценил-орто-карбораны, являются весьма перспективными в виду их высокой эффективности твердотельной люминесценции и простоты получения [2,3].

С целью изучения влияния заместителей при карборановом ядре на люминесцентные свойства соединений нами был получен ряд карборановых производных с заместителями, обладающими разными электронными свойствами. Полученные соединения были введены в реакцию Ni-катализируемого кросс-сочетания с 2-бромантраценом, в результате чего был получен ряд С-антраценил производных орто-карборана [4]. Нами, также, был предложен способ синтеза В-антраценил-орто-карборанов, содержащих полиароматический фрагмент при атомах бора в разных положениях карборанового ядра [5], которые являются перспективными соединениями для изучения их оптических свойств.



Строение полученных соединений было подтверждено методами мультитядерной ЯМР спектроскопии и масс-спектрометрии. Для ряда производных были получены данные монокристаллической рентгеновской дифракции.

[1] J. Ochi, K. Tanaka, Y. Chujo, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2020**, 59, 9841-9855.

[2] X. Wu, J. Guo, Y. Cao, J. Zhao, W. Jia, Y. Chen, D. Jia, *Chem. Sci.*, **2018**, 9, 5270-5277.

[3] H. Naito, K. Nishino, Y. Morisaki, K. Tanaka, Y. Chujo, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2017**, 59, 254-259.

[4] С.А. Ануфриев, А.В. Шмалько, И.Б. В.И. Сиваев, Брегадзе, *Патент РФ № 2831475* от **28.12.2023**.

[5] A.V. Shmal'ko, S.A. Anufriev, K.Yu. Suponitsky, E.P. Antoshkina, I.B. Sivaev, V.I. Bregadze, *Inorganics*, **2025**, 13, 138.

Благодарности: работа выполнена при поддержке гранта РФФ № 25-43-00072.

e-mail: trueMan476@mail.ru

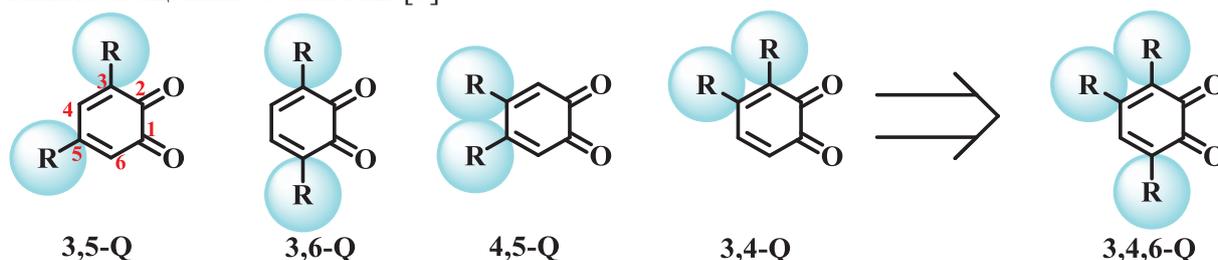
ДИ- И ТРИ-ТРЕТ-АЛКИЛЗАМЕЩЕННЫЕ О-ХИНОНЫ КАК ФОТОИНИЦИАТОРЫ И ПРЕКУРСОРЫ ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫХ ХРОМОФОРОВ С ПОГЛОЩЕНИЕМ ВИДИМОЙ И БЛИЖНЕЙ ИК-ОБЛАСТЯХ

М. В. Арсеньев^a

Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской Академии Наук,
Нижний Новгород, Россия

Пространственно экранированные *o*-бензохиноны и их восстановленная форма – пирокатехины находят широкое применение в органической, координационной химии и химии высокомолекулярных соединений. *o*-хиноны/пирокатехины являются одним из известных классов редокс-активных лигандов.

Наиболее распространенными представителями *o*-хинонов являются 3,5- и 3,6-ди-трет-бутил-*o*-хиноны. Значительно менее распространенными являются 4,5-замещенные [1] и практически неизвестны 3,4-замещенные *o*-хиноны. В нашей работе мы впервые получили и охарактеризовали простейший 3,4-ди-трет-алкилзамещенный *o*-хинон [2], а также серию 3,4,6-триалкилзамещенных хинонов, включая три-трет-алкилзамещенные *o*-хиноны [3].



Варьирование не только заместителя, но и его положения в структуре *o*-хинона позволяет настраивать редокс-свойства и реакционную способность всей системы с участием *o*-хинона, в том числе спектральные свойства комплексов на их основе. Так, для ди-трет-алкилзамещенных *o*-хинонов значение $E_{1/2}$ варьируется от -0.40 В для 4,5-Q до -0.54 В для 3,6-Q (потенциалы приведены относительно Ag/AgCl/KCl). Переход к три-алкилзамещенным хинонам позволяет достигнуть значения -0.63 В.

[1] М. А. Жеребцов, Э. Р. Жиганшина, Н. А. Леньшина, Р. С. Ковылин, Е. В. Баранов, Н. Ю. Шушунова, М. П. Шурыгина, М. В. Арсеньев, С. А. Чесноков, В. К. Черкасов. *Известия Академии Наук, Сер. Хим.*, **2021**, 4, 780-791.

[2] Maxim A. Zherebtsov, Anastasiya E. Tarakanova, Maxim V. Arsenyev, Sergey A. Chesnokov. *Mendeleev Commun.*, **2026** – принята к печати

[3] Anastasiya E. Tarakanova, Maxim A. Zherebtsov, Maxim V. Arsenyev, Evgeny V. Baranov, Sergey A. Chesnokov, Vladimir K. Cherkasov. *Mendeleev Commun.*, **2022**, 32, 540-542.

Благодарности – работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда № 22-13-00351-П.

e-mail: mars@iomc.ras.ru

ОТ ИЗОБРАЖЕНИЯ К СТРУКТУРЕ: ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ ОБШИРНОЙ БАЗЫ МИКРОФОТОГРАФИЙ СОЛЕЙ ФОСФОНИЯ В ХИМИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

Д.М. Архипова^a, Д.А. Бойко^a, В.П. Анаников^a

^aИОХ РАН, Москва, Россия

Применение методов искусственного интеллекта (ИИ), в частности машинного обучения, для решения задач химии демонстрирует значительный прогресс [1-2]. Ключевым фактором эффективности моделей ИИ является наличие качественных и размеченных данных для обучения [3]. Особый интерес представляет использование методов машинного обучения в области анализа морфологии кристаллов, где выявление корреляций между строением вещества и его внешними признаками на микроуровне остается фундаментальной задачей. Существующий потенциал морфологической информации используется не в полной мере, отчасти из-за недостатка больших размеченных наборов микроскопических изображений. Формирование таких специализированных баз данных открывает перспективы для создания ИИ-инструментов, способных выявлять скрытые закономерности "молекулярная структура-морфология" и ускорять разработку новых материалов. Успешное решение этой задачи, будет способствовать развитию как новых методов анализа, так и открытию веществ с целевыми свойствами.

В настоящем исследовании была собрана обширная база данных микрофотографий кристаллических структур солей фосфония, полученных методами сканирующей электронной и оптической микроскопии. Установлено, что морфология данных соединений на микроуровне характеризуется широким разнообразием микроструктур. Ключевой особенностью базы данных является выявленная корреляция между уникальными морфологическими признаками и молекулярным строением вещества. Обнаружены микроструктурные различия между ближайшими гомологами, что определяет высокую практическую ценность набора данных для специалистов в области химии и анализа данных.

[1] L. Zhichao, M. Dong, L. Xiongjun, Zh. Lu, *Commun. Mater.* **2024**, *5*, <https://doi.org/10.1038/s43246-024-00487-3>

[2] S. W. B. Bender, M. W. Dreisler, M. Zhang, J. Kästel-Hansen, N. S. Hatzakis, *Nat. Commun.* **2024**, *15*, <https://doi.org/10.1038/s41467-024-46106-0>

[3] D. Raabe, J. R. Mianroodi, J. Neugebauer, *Nat. Comput. Sci.* **2023**, *3*, 198–209; <https://doi.org/10.1038/s43588-023-00412-7>

Благодарности – авторы благодарят РФФИ за финансовую поддержку (проект № 24-73-10177)

e-mail: arhipova_daria@ioc.ac.ru, val@ioc.ac.ru

ДЕСУЛЬФУРИЗАЦИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ: ОТ СКВАЖИНЫ ДО ПРОДУКТА

Н.Т. Берберова^а, Е.В.Шинкарь^а, А.О.Охлобыстин^б, Д.А.Бурмистрова^а, В.Н.Стороженко^а

^аАстраханский государственный технический университет, Астрахань, Россия

^бАстраханский газоперерабатывающий завод, Астрахань, Россия

Сернистые примеси представляют особую опасность для производства: сероводород и меркаптаны токсичны и коррозионно-активны и все в целом, включая тиофены и их производные, являются каталитическими ядами.

Разработка эффективных способов удаления сернистых соединений из углеводородных сред не теряет своей актуальности с повсеместным ужесточением в мире нормативных требований к экологическим характеристикам нефтепродуктов и необходимостью достижения высокой степени их очистки.

Как правило, имеющиеся подходы по комбинированному удалению сернистых соединений и дальнейшему превращению их в соединения с практической значимостью разрознены и единичны. Из основных способов извлечения можно выделить наиболее значимые: абсорбция, адсорбция, окислительное обессеривание. Все большее значение приобретают безреагентные физические методы, такие как ультразвуковая, магнитная, СВЧ обработка или окислительное электрохимическое обессеривание. Важно отметить, что в настоящий момент сравнительно мало методов, направленных на использование серосодержащих отходов (сероводорода и алкантиолов), как перспективных ключевых реагентов в синтезе практически полезных соединений серы с позиций их низкой себестоимости и широких возможностей применения.

В работе рассмотрены новые подходы по обессериванию углеводородного сырья и фракций с использованием двух типов комплексов переходных металлов:

1. Впервые предложены для сероочистки на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ новые регенерирующиеся кислородом воздуха комплексы Ni(II), Pt(II), Pd(II) с редокс-активными – семихинондииминовыми и семихинониминотиолатными лигандами, способные выдерживать свыше 20 циклов регенерации при комнатной температуре и обеспечивать степень очистки топлива до 97%.

2. Проведено обессеривание углеводородных смесей на оксиде кремния, модифицированном карбоксилатами (ацетатами, пивалатами, малонатами) кобальта, меди, никеля, цинка. Извлеченные сернистые токсиканты при воздействии физических методов (электрохимического или микроволнового) вовлекались в синтез органических соединений серы.

Выделенные сернистые токсиканты были подвергнуты превращению в широкий спектр продуктов с полезными свойствами при использовании экологически чистых электрохимических или микроволновых методов воздействия, в ряде случаев без применения дополнительных материальных реагентов.

Благодарности – Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 23-13-00201.

e-mail: nberberova@astu.org

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ АКТИНИДОВ С ТЕТРАДЕНТАТНЫМИ ЛИГАНДАМИ В ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРАХ

Борисова Н.Е.^а, Крот А.Д.^а, Матвеев П.И.^а, Иванов А.В.^а, Федосеев А.М.^б,

^аМосковский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия

^бИнститут физической химии и электрохимии им. А.Н.Фrumкина, Москва, Россия

Для устойчивого развития ядерной энергетики необходимо эффективное выделение и разделение урана, плутония, минорных актинилов и лантанидов при переработке ОЯТ и РАО для повторного использования топлива и снижения радиотоксичности отходов путём их трансмутации или захоронения в устойчивых матрицах. Исследовано комплексообразование актинилов в различных валентных состояниях (IV – VI) с гибридными N,O-донорными гетероциклическими лигандами (рис. 1) в кристаллах и в растворах. Показано, что комплексообразование с ионами актинилов происходит как в полости лиганда, так и вне ее в зависимости от степени окисления металла. Ионы An^{IV} (Th, Np), а также Ln^{III} (La...Lu) координированы с атомами азота пиридиновых колец и атомами кислорода карбонильных групп, с дополнительной координацией нитрат-анионов по бидентатно-хелатному типу, структуры сохраняются в кристалле и в растворе. Для ионов An^{VI} (U, Np, Pu) характерна как координация в полости лиганда, так и на внешней сфере с образованием комплексных нитратов An^{VI}.

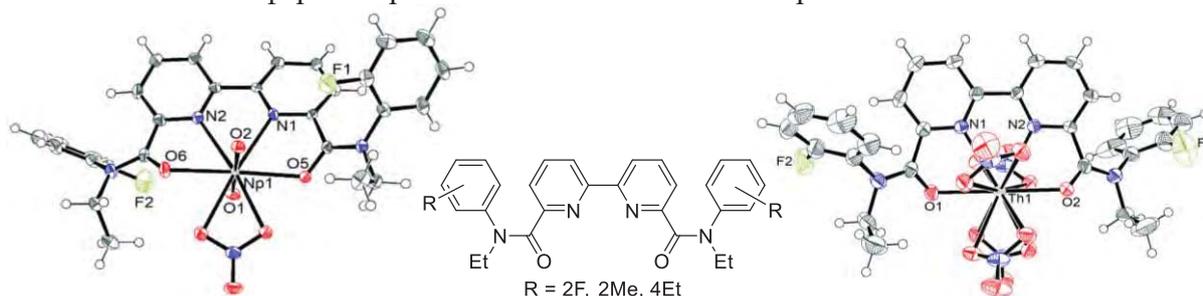


Рисунок 1.

Взаимодействие Np^V с диамидами протекает по более сложному механизму и приводит к формированию смешанновалентных кластеров нептуния за счёт катион-катионного взаимодействия (рис. 2).

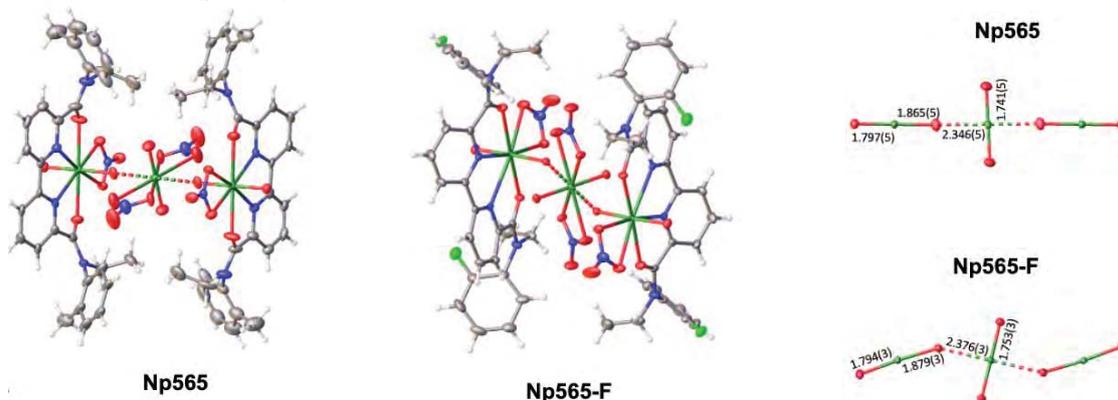


Рисунок 2.

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

e-mail: borisova.nataliya@gmail.com

β-ДИКЕТОНАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ МАГНИЯ: ДИЗАЙН ЛЕТУЧИХ ПРЕКУРСОРОВ ДЛЯ СОВРЕМЕННЫХ ЭМИССИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Е. Викулова^a, Э. Рихтер^a, А. Стригуновская^{a,b}, Ю. Серова^b, К. Жерикова^a

^aИнститут неорганической химии СО РАН, Новосибирск, Россия

^bНовосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

Микроканальные пластины (МКП) представляют собой наиболее эффективный тип современных электронных умножителей. Переход к новым поколениям устройств на основе МКП требует улучшения их рабочих характеристик, чего можно достичь за счет нанесения на внутреннюю поверхность каналов композиционных функциональных покрытий. По причине сложной 3D геометрии МКП, для этого применимы только методы, основанные на принципах химического осаждения из газовой фазы (MOCVD). В качестве эмиссионной компоненты покрытий МКП традиционно предлагается MgO, обладающий высоким коэффициентом вторичной электронной эмиссии, а в качестве альтернативы для обеспечения стабильности на воздухе нами предложен MgF₂. Организация соответствующих процессов MOCVD в зависимости от специфики материала МКП и получаемых композитов требует наличия библиотеки летучих прекурсоров магния. Хотя к настоящему времени рассмотрен большой набор таких производных различных классов, их практическое использование осложнено сравнительно низкой летучестью вследствие олигоядерного строения (карбаматы, карбоксилаты, β-дикетонаты) или чувствительностью к воздуху (циклопентадиенилы, амидинаты и др.). Включение нейтральных N-донорных лигандов в координационную сферу β-дикетонатов магния позволяет повысить летучесть при сохранении стабильности и доступности. Настоящая работа суммирует результаты исследований нашего коллектива в области разработки MOCVD прекурсоров магния данного класса. В случае нефторированных производных, ключевой проблемой является стабильность к диссоциации нейтрального лиганда при условиях парообразования. Для её решения нами проведен скрининг нейтральных (диамины, моно- и бидентатные ароматические производные на основе пиридина и пиразола) и β-дикетонатных (RC(O)CHC(O)R', R = R' = Me, Et, 'Bu) лигандов. Показано, что пиразол-пиридиновые лиганды проявляют слабую координационную способность, тогда как комплексы с bipy (2,2'-дипиридил), phen (1,10-фенантролин) более стабильны по сравнению с алифатическими аналогами. Они менее летучие, хотя к появлению стэкинг-контактов в кристаллической упаковке приводит только увеличение заместителей R, R' до 'Bu в β-дикетонатных лигандах. В случае фторированных производных, варьирование лигандов проводили с целью получения более низкоплавких и летучих комплексов. Показано, что последовательное удлинение R' = CF₃/C₂F₅/C₃F₇ понижает температуру плавления (*m.p.*) комплексов с tmeda (N,N,N',N'-тетраметилэтилендиамин) до < RT при сопоставимой летучести. Введение 'Bu-групп в bipy приводит к полиморфизму, понижению *m.p.* и летучести. Ряд комплексов с tmeda и/или bipy (R = R' = 'Bu; R = CF₃, R' = CH₃/CF₃/C₂F₅) отобран для тестирования в MOCVD. Термодинамические исследования позволили подобрать оптимальные условия парообразования и получить слои MgO и MgF₂ с перспективными эмиссионными свойствами.

Благодарности – работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект № 24-79-10272, <https://rscf.ru/project/24-79-10272/>

e-mail: lazorevka@mail.ru, tapochic@gmail.com, lina.strigunovskaya.02@mail.ru, y.serova@g.nsu.ru, ksenia@niic.nsc.ru

UNCOVERING PLASMON CATALYSIS MECHANISM: ALKOXYAMINES AS A CHEMICAL PROBE

D. Votkina^a, P. Petunin^a, O. Guselnikova^b, S. Marque^c, A. Gorbunova^a and P. Postnikov^a

^aTomsk polytechnic university, Tomsk, RUSSIA

^bVienna University of Technology, Vienna, AUSTRIA

^cAix-Marseille University, Marseille, FRANCE

Plasmon catalysis enables solar energy to be coupled into the chemical reaction that overcomes classical heterogeneous catalysis limitations, such as high temperature, pressure and complexity of catalytic systems [1]. Plasmonic catalysts are opening new avenue for sustainable chemical technology [2] due to renewable energy source use.

Despite the obvious advantages of new approach to mediation reaction, there is still the black box concerning the mechanisms of plasmon activation. Although, three main hypotheses are under hot discussion: plasmon heating, hot carriers transfer and intramolecular excitation, and no one considered chemical nature of the reactants [3].

Here, first of all, we brought the question about the status of azo coupling of 4-nitrothiophenol as a model reaction that widely used for the study of plasmon-driven transformation [4]. During plasmon excitation, the thiol desorption was observed that caused a cascade of side-processes. Thus, homolysis of C-ON bond in alkoxyamines was chosen as a convenient probe to reveal the plasmon catalysis mechanism. Since, it is first-order one component reaction, the kinetic of plasmon-induced homolysis becomes an efficient tool for investigation.

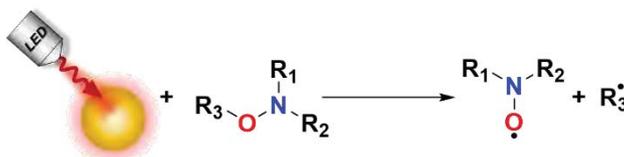


Fig.1. The concept of plasmon-mediated homolysis of alkoxyamines.

The obtained rate constants allowed us to understand the role of hybridization of molecular orbitals with Fermi levels of nanoparticle and to establish the mechanism of plasmon-driven homolysis. [5] Moreover, with new knowledge in our hands, we perform chiral plasmon-mediated asymmetric organic catalysis with the implementation of optically active organic probes [6] and reveal the importance of nanoparticle size in plasmon catalysis. [7]. The presented results open the prospects for fine-tuning plasmon-assisted reactions that favor chemical engineering to be more efficient, cheaper, and safer.

[1] Alexandra Gellé et al., *Chem. Rev.* **2020**, 120, 2, 986.

[2] Suljo Linic et al., *Nature Materials*, **2015**, 14, 567.

[3] Yousoo Kim et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2019**, 58, 15, 4800.

[4] Votkina D., Postnikov P. et al., *ACS Catal.*, 2025, 15, 11163.

[5] Votkina D., Postnikov P. et al., *ACS Catal.*, 2023, 13, 5, 2822.

[6] Votkina D., Postnikov P. et al., *ACS Catal.*, 2023, 13, 19, 12859.

[7] Votkina D., Postnikov P. et al., *Catal. Sci. Technol.*, **2024**, 14, 3707

Acknowledgements

This research was supported by the Russian Science Foundation (project no. 23-73-00117).

e-mail: dev2@tpu.ru

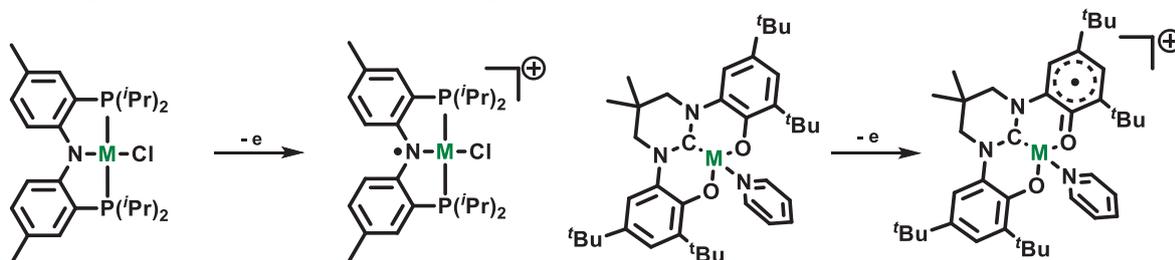
КОМПЛЕКСЫ МЕТАЛЛОВ ПОДГРУППЫ НИКЕЛЯ С НЕИННОЦЕНТНЫМИ ПИНЦЕРНЫМИ ЛИГАНДАМИ ДЛЯ ЭФФЕКТИВНЫХ (ЭЛЕКТРО)КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

З.Н. Гафуров^а, Н.В. Белкова^б, Д.Г. Яхваров^а

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

^б ИИЭОС РАН, ул. Вавилова, 28 стр. 1, 119334 Москва, Россия

Химия комплексов переходных металлов с неинноцентными лигандами интенсивно развивается в последние десятилетия благодаря богатому разнообразию их практически полезных свойств [1]. Доклад будет посвящен исследованию электрохимических и структурных особенностей пинцерных комплексов металлов подгруппы никеля, содержащих редокс-активные лиганды. Представлены данные о синтезе новых пинцерных комплексов с общей формулой [(PNP)MCl] и [(OCO)M(Py)] (M = Ni, Pd, Pt).



Методом циклической вольтамперометрии в комбинации с *in situ* УФ-видимой- и ЭПР-спектроскопией установлено, что электроокисление комплексов первой группы ([(PNP)MCl]) приводит к формированию стабильных катионных аминил-радикальных комплексов, где неспаренный электрон преимущественно локализован на атоме азота лиганда. Напротив, окисление второй группы комплексов ([(OCO)M(Py)]) сопровождается образованием феноксил-радикальных комплексов с локализацией свободного электрона на периферийных фенольных группах [2]. Экспериментально показано, что полученные комплексы проявляют высокую активность в качестве медиаторов электрокаталитического окисления этаноламинов – стойких органических загрязнителей, – предотвращая пассивацию рабочей поверхности электрода. Кроме того, обнаружено, что ионные комплексы с формулой [M(PNP)(CH₃CN)][BF₄] являются высокоэффективными катализаторами процесса электровосстановления протонов с выделением водорода [3].

[1] A.A. Kagilev, Z.N. Gafurov, D.G. Yakhvarov, et al. *J. Electroanal. Chem.*, **2024**, 956, 118084.

[2] I. K. Mikhailov, Z.N. Gafurov, A.A. Kagilev, D.G. Yakhvarov, et al. *Catalysts*, **2023**, 13, 1291.

[3] Z.N. Gafurov, I.K. Mikhailov, A.A. Kagilev, D.G. Yakhvarov, et al. *Inorg. Chim. Acta.*, **2025**, 578, 122522.

Благодарности - Работа поддержана грантом Министерства науки и высшего образования РФ на проведение крупных научных проектов по приоритетным направлениям научно-технологического развития (проект № 075-15-2024-646).

e-mail: zufargo@gmail.com

ПРОСТРАНСТВЕННО-ЗАТРУДНЕННЫЕ ФЕНОЛЫ, СОДЕРЖАЩИЕ АЗИДОГРУППЫ: СТРАТЕГИЯ СИНТЕЗА ПРОТИВООПУХОЛЕВЫХ АГЕНТОВ

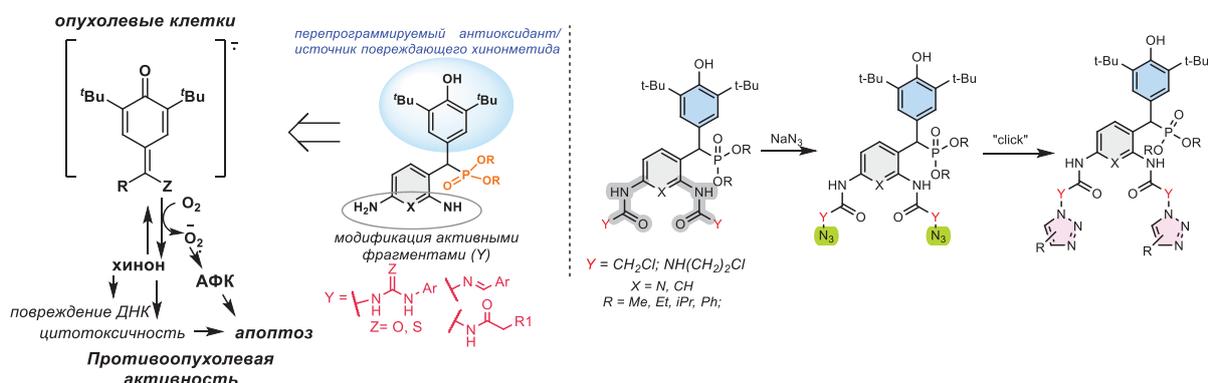
Э.М. Гибадуллина^a, Х.Б.Ч. Нгуен^b, А.М. Шакиров^a, М.Е. Неганова^c, А.Д. Волошина^a,
Е.А. Чугунова^a, А.Р. Бурилов^a, О.Г. Синяшин^a, И.В. Алабугин^a

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

^bКазанский Национальный Исследовательский Технологический Университет,
Казань, Россия

^cИнститут элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова
Российской академии наук, Москва, Россия

Биологическое действие пространственно-затрудненных фенолов (ПЗФ) в синтезе противоопухолевых соединений в значительной степени обусловлено их возможностью к окислению *in vivo* до соответствующих хиноидных структур, которые выступают как активные частицы способные поражать опухолевые клетки. Ранее нами был получен ряд соединений, сочетающих в себе фрагмент ПЗФ и фосфорильную группу, проявивших высокую и селективную цитотоксичность в отношении опухолевых клеточных линий [1,2]. Гибриды ПЗФ/мочевины демонстрировали избирательную токсичность в отношении опухолевого микроокружения, что объяснялось переключением ПЗФ с антиоксидантных свойств в нормальных условиях на прооксидантный эффект клетках линии HuTu 80. Логичным продолжением наших исследований является рационализация и адаптация синтетических стратегий для получения целевых редокс-активных соединений с функциональными группами, которые позволят реализовать в дальнейшем стратегию "click-to-target" в дизайне новых противоопухолевых средств. На основе производных ПЗФ, содержащих (гетеро)ароматический фрагмент, была проведена их модификация введением функциональных азидогрупп. Оптимизированы условия реакций и оценена применимость синтезированных азидов в реакциях циклоприсоединения на модельных системах.



[1] Gibadullina E., Neganova M., et al. *Int. J. Mol. Sci.*, 2023, **24**, 12637.

[2] Chugunova E., Gibadullina E., Neganova M., *Pharmaceuticals*, 2023, **16**, 499.

Исследование выполнено при поддержке гранта Российского научного фонда №25-73-31002,
<https://rscf.ru/project/25-73-31002/>

e-mail: elmirak@iopc.ru

A HIGHLY TUNABLE Mn(I) CATALYTIC SYSTEM FOR H₂ EXTRACTION FROM AMINE-BORANES

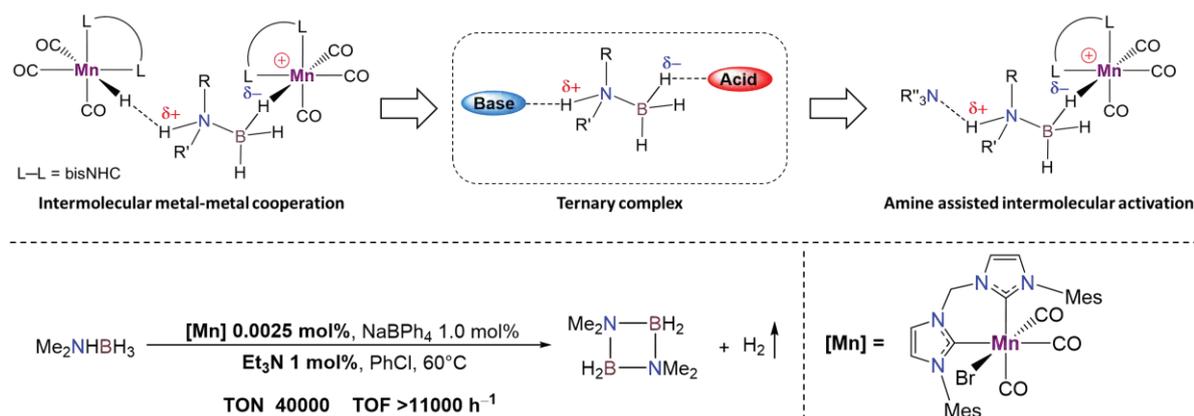
E.S. Gulyaeva^a, E.S. Osipova^a, O.A. Filippov^a, D.A. Valyaev^b, Y. Canac^b, N.V. Belkova^a,
and E.S. Shubina^a

^aA.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of Russian Academy of Sciences,
Moscow, RUSSIA

^bLaboratoire de Chimie de Coordination du CNRS, Toulouse, FRANCE

Catalytic dehydrogenation of amine-boranes (RR'NHBH₃; R, R' = H, Alk) and other chemical storages of hydrogen is a key element for hydrogen energetics. Our group have previously shown that structurally simple Mn(I) complexes are capable of amine-boranes dehydrogenation, enabling active hydrogen evolution with TONs being superior to all known 3d metal derivatives. In-depth investigation of the reaction mechanism revealed the activation of N–H and B–H bonds in amine-boranes is achieved by a simultaneous action of cationic metal species and hydride derivative spontaneously formed in the presence of bifunctional substrate. Proton transfer was found to be the rate-determining step, that can be facilitated via tuning of reaction centers in catalytic system (Scheme 1, top).

Herein we present a targeted optimization of this catalytic reaction defined by discovered mechanistic features. The use of bisNHC Mn(I) complex with simple tertiary amines (R''N; R'' = Et, *n*Bu) as basic co-catalysts led to remarkable acceleration of hydrogen evolution rate (TOF_{max} 23000 h⁻¹) and further increase of TON to 40000 even for non-purified solvent and substrate (Scheme 1, bottom). The variation of amine and catalyst loadings at different temperature regimes has been demonstrated to exert full control over the hydrogenation rate and the amount of evolved hydrogen. The access to inexpensive, robust and highly active manganese catalysts capable of producing hydrogen from amine-boranes in a perfectly controllable manner allows imagining for the first time potential technological applications for chemical hydrogen storage.



Scheme 1. Dehydrogenation of amine-boranes with Mn bisNHC Mn(I) catalyst.

[1] E.S. Gulyaeva, E.S. Osipova, S.A. Kovalenko, O.A. Filippov, N.V. Belkova, L. Vendier, Y. Canac, E.S. Shubina, D.A. Valyaev, *Chem. Sci.* **2024**, *15*, 1409-1417.

Acknowledgements

This work was supported by RSF grant (№ 24-13-00283).

e-mail: ekatetina.gulyaeva@ineos.ac.ru, shu@ineos.ac.ru

ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЕ ПОЛИЭДРИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ БОРА ДЛЯ БОР-НЕЙТРОНОЗАХВАТНОЙ ТЕРАПИИ РАКА

А.А. Друзина, Н.В. Дударова, О.Б. Жидкова

Институт элементоорганических соединений имени А.Н. Несмеянова,
Москва, Россия

В настоящее время распространенность онкологических заболеваний требует от ученых создания новых эффективных методов для лечения и диагностики этих болезней. Одними из новейших способов решения этой проблемы представляется флуоресцентная диагностика и бор-нейтронозахватная терапия (БНЗТ), которые являются примерами одновременной визуализации и лечения. При этом два введенных нетоксичных агента (фотосенсибилизатор или соединения бора, с одной стороны, и лазерное излучение или поток медленных (тепловых) нейтронов, с другой стороны) при встрече в клетке-мишени повышают флуоресценцию опухоли и генерируют высокоэнергетические частицы ^4He и ^7Li , обладающие коротким пробегом, что приводит к разрушению опухоли, не затрагивая соседние здоровые клетки [1,2]. Так, целесообразно создавать мультикомпонентные борсодержащие агенты именно на основе BODIPY [3], способных флуоресцировать и отслеживать накопление препарата в опухолевых клетках для дальнейшего лечения методом бор-нейтронозахватной терапией (БНЗТ) рака. Именно производные BODIPY имеют в своей основе зафиксированную арилметеновую структуру, которая позволяет вводить различные модификации, тем самым изменяя их оптические свойства: увеличивать квантовый выход флуоресценции, смещать положения спектральных максимумов в длинноволновую область [4].

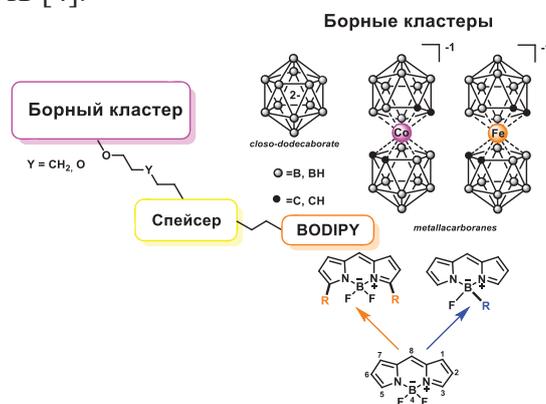


Рисунок 1

Таким образом, в докладе будут представлены методы синтеза производных BODIPY с полиэдрическими гидридами бора, которые способны не только накапливаться в раковых клетках, а также флуоресцировать, открывая возможность отслеживать бор в биологической среде.

- [1] R.F. Barth, Z. Zhang, T. Liu. *Cancer Commun.*, **2018**, 38:36.
[2] S.I. Miyatake, S. Kawabata, H. Goto, et al. *J. Clin. Oncol.*, **2020**, 38, 2536-2536.
[3] A. Kalot, et al. *Cells*, **2020**, 9, 1953-1966.
[4] Ö. Sevgili, et al. *Mater. Sci. Semicond. Process.*, **2021**, 130, 10580-10594.

Благодарности – Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 24-73-10090)

e-mail: ilinova_anna@mail.ru

НОВЫЕ TADF-ЛЮМИНОФОРЫ С ЖЕСТКОЙ АРХИТЕКТУРОЙ

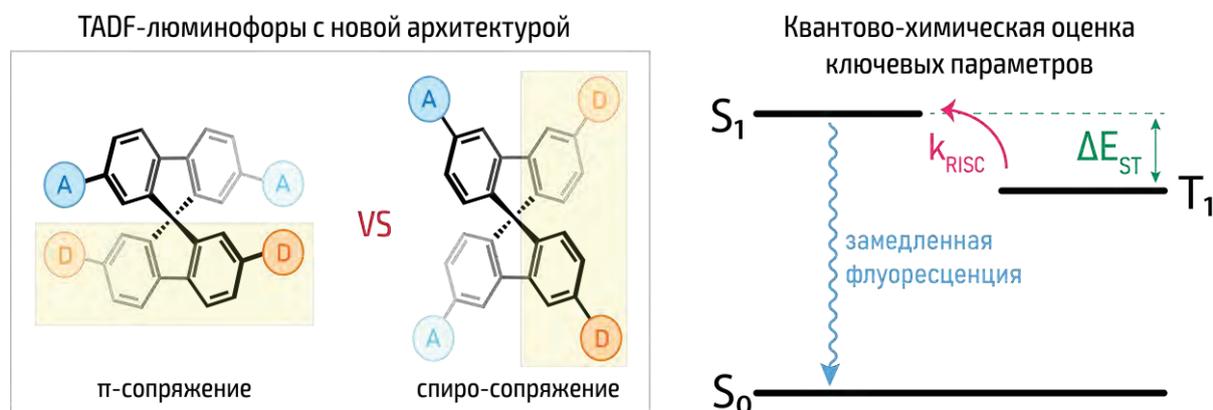
Д. Дулов, О. Левицкий, Т. Магдесиева

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия

Дизайн и синтез соединений, которые способны демонстрировать эффективную люминесценцию из возбужденных состояний различной мультиплетности, благодаря интеркомбинационной конверсии (эффект замедленной флуоресценции, TADF-эффект), является актуальной задачей. Такие люминофоры перспективны для создания органических светодиодов (OLED) третьего поколения, теоретическая эффективность которых может достигать 100%.

В докладе объектом изучения является новый тип люминофоров с жестким спириобифлуореновым каркасом, в которых реализовано спиро-сопряжение между донорными и акцепторными фрагментами. Квантово-химическое исследование широкой серии соединений с различными заместителями показало, что для них реализуется пространственное разделение локализации граничных орбиталей, а значения синглет-триплетного расщепления для возбужденных состояний (ΔE_{ST}) варьируются в диапазоне $3 \cdot 10^{-5} - 0.3$ эВ, что свидетельствует о перспективности данного класса соединений. Расчеты методом TDDFT (PBE0/def2-TZVP, CPCM) позволили оценить эффективность спин-орбитального взаимодействия и определить константу обратной интеркомбинационной конверсии, которая может служить критерием эффективности TADF-процесса. По результатам проведенных исследований для синтеза были отобраны наиболее перспективные структуры.

Отработаны синтетические подходы к новым донорно-акцепторным спириобифлуоренам; предложен модульный подход к синтезу, который позволяет получать целевые соединения с различными донорными и акцепторными фрагментами. Тестирование фотофизических свойств новых люминофоров показало, что они демонстрируют эффективную флуоресценцию, причем квантовые выходы значительно уменьшаются в присутствии молекулярного кислорода, что подтверждает наличие TADF-эффекта. Соединения демонстрируют низкотемпературную фосфоресценцию, что также является доказательством образования триплетных экситонов при фотовозбуждении.



Благодарности: работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант 25-23-00271)

e-mail: dulov.dmitry@gmail.com

ПЕРСПЕКТИВЫ ПОЛУЧЕНИЯ НОВЫХ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ФОРМ УГЛЕРОДА

Д. А. Жеребцов^а, Р. Кантхапажам^а, В. С. Сенчурин^а, С. А. Найферт^а, А. А. Осипов^а,
Д. Хумаюн^а

^аЮжно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия

Рассмотрены известные формы углерода: графит, алмаз, карбин, фуллериты, нанотрубки и стеклоуглерод. Приведены десятки гипотетических кристаллических форм углерода, предлагавшихся ранее [1]. Они не нарушают правил образования ковалентных углерод-углеродных связей и могут быть классифицированы с точки зрения их связности (1D, 2D, 3D) или строительных единиц – атомов углерода в sp -, sp^2 , sp^3 -гибридизации. Проанализированы методы получения и преобразования форм углерода: химические методы, стартующие от органических молекул, методы термолиты и синтеза под давлением. Уделено особое внимание группе диацетиленов – перспективных органических соединений, способных при определенных условиях полимеризоваться в кристалле и содержащих высокую долю углерода по отношению к доле других атомов в кристалле. Даны примеры твердофазных превращений в кристалле с участием диацетиленов, приводящие к образованию графеновых нанолент [2] или углеродных молекул в кристалле [3], с еще более высокой долей углерода. Тем самым обоснована перспективность дальнейшего поиска более сложных, например, нелинейных по форме молекул, содержащих две и более диацетиленовые группы.

Приведены полученные авторами девять новых диацетиленовых соединений (Рис. 1), а также результаты исследования продуктов их термолиты. Показано, что большинство из них плавятся и образуют аморфный углеродный остаток. Но даже те соединения, которые не плавятся, также теряют кристаллический порядок, присутствовавший в молекулярном кристалле диацетилена.

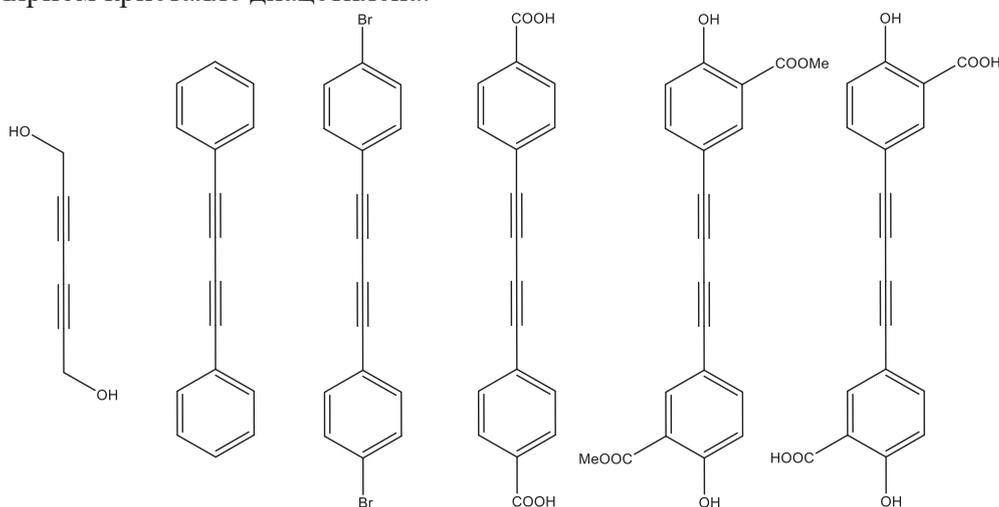


Рис. 1. Некоторые полученные авторами диацетилены

- [1] R. Hoffmann, A.A. Kabanov, A.A. Golov, D.M. Proserpio. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, 55, 10962-10976.
[2] Y.L. Li, C.-T. Zee, J.B. Lin, V.M. Basile, M. Muni, M.D. Flores, J. Munárriz, R.B. Kaner, A.N. Alexandrova, K.N. Houk, S.H. Tolbert, Y. Rubin. *J. Am. Chem. Soc.*, **2020**, 142(42), 18093-18102.
[3] Y.-L. Hou, M.-Q. Li, S. Cheng, Y. Diao, F. Vilela, Y. He, J. Hee, Z. Xu. *Chem. Commun.*, **2018**, 54, 9470-9473.

Благодарности – грант Российского научного фонда № 23-13-00045.

e-mail: zherebtcovda@susu.ru, kumarkraja84@gmail.com

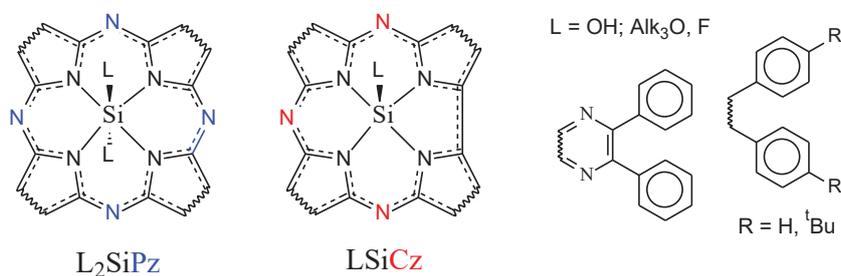
СИНТЕЗ И СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ КРЕМНИЯ(IV) С ТЕТРАПИРРОЛЬНЫМИ МАКРОЦИКЛАМИ

С.С. Иванова^a, Е.Д. Рычихина,^a П.А. Стужин^a

^aФГБОУ ВО Ивановский государственный химико-технологический университет,
153000 Иваново, Россия

Последнее десятилетие наблюдается всплеск количества исследований, посвященных комплексам кремния с фталоцианинами (или тетрабензопорфиринами), L_2SiPcs . Возможность модификации заместителей не только по периферии макроциклического лиганда Pс, но и в двух аксиальных положениях L позволяет адаптировать физико-химических свойства этих комплексов для использования в фотомедицине, фотокатализе, фотовольтаике [1]. Особый интерес представляет исследование L_2SiPcs в качестве компонентов оптически активных тонких пленок металлоорганических каркасных соединений (МОКС) [2]. Сжатие макроциклического лиганда с образованием тетрабензокорролазинов ($LSiTBCzs$) – аналогов Pс, в которых отсутствует один из мезо-атомов азота, может даже усилить некоторые потенциально полезные фотохимические и фотофизические свойства [3].

В данной работе получены комплексы кремния с β -октаарилзамещенными порфиринами (L_2SiPzs) и корролазинами ($LSiCzs$) [4] и их производными с аннелированными пиразинными (Puz) фрагментами (Рисунок 1). Проведена сравнительная оценка методов комплексообразования и темплатной циклотетрамеризации для получения Si(IV) порфиразинов. При синтезе $(HO)_2SiPzPh_8$ кроме целевого соединения образуется необычный комплекс с макроциклом тетраазахлоринового типа, структура которого была разрешена с помощью РСА. (Рисунок 2, аксиальные лиганды не показаны). Образование соответствующей корролазиновой структуры происходит в кипящем пиридине при действии трихлорсилана на H_2PzPuz_4 или три-алкил/арил-хлорсилана в присутствии Mg на $(HO)_2SiPzAr_8$. Обсуждается влияние аксиального замещения у атома Si(IV), а также сжатия макроциклического лиганда и бензо- и пиразин-аннелирования на спектральные, фотохимические, электрохимические и кислотно-основные свойства полученных комплексов кремния.



L_2SiPz

$LSiCz$

Рисунок 1.

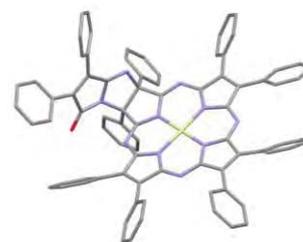


Рисунок 2.

- [1] K. Mitra, M.C.T. Hartman, *Org. Biomol. Chem.*, **2021**, 19, 1168.
[2] H. Chen, L. Martin-Gomis, Zh. Xu et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2023**, 25, 19626
[3] Zhang X.-F. *Coord. Chem. Rev.* **2015**. 285. 52-64.
[4] Rychikhina E.D., Ivanova S.S., Novakova V., Stuzhin P.A. *Dalton Trans.* **2023**, 52, 6831.

Благодарность – Работа поддержана грантом РФФ 23-43-00136

e-mail: svshiv@isuct.ru

SUPRAMOLECULAR COMPLEX BASED ON 3-HYDROXY-4-PYRIDINONE-ISONICOTINAMIDE MOIETIES AND PENTACOPPER METALLAMACROCYCLIC UNITS

M.A. Katkova^a, R.V. Rumyantsev^a, G.S. Zabrodina^a, G.Yu. Zhigulin^a, S.Yu. Ketkov^a,
I.G. Fomina^b, I.L. Eremenko^b

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

^bN.S. Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of RAS, Moscow, RUSSIA

Metal-based supramolecular systems have received considerable attention in the past decades not only due to their elegant structures but also because of their unprecedented biological and chemical properties in terms of new application areas. The integration features of such supramolecular assembly provide exceptional functions that cannot be realized using traditional covalent strategies. With an idea to explore the unique structure of metallamacrocyclic (MC) complexes as building blocks towards extended architecture, we introduce herein the first attempt to connect pentacopper β -alaninehydroximate MC units with 3-hydroxy-4-pyridinone-isonicotinamide moieties to form a MC-based supramolecular assembly in order to increase the antimycobacterial activity on *Mycobacterium smegmatis* compared to the parent isoniazid derivative 3-hydroxy-4-pyridinone-isonicotinamide (L). Note that isoniazid is one of the most active compounds used to treat tuberculosis worldwide.

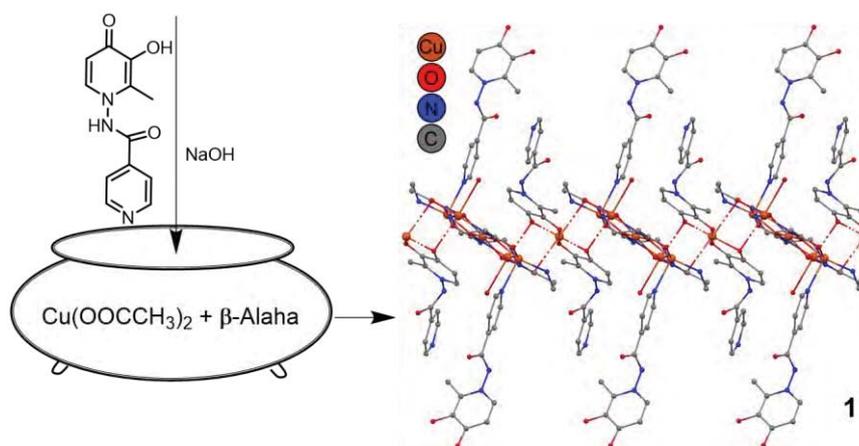


Figure 1. One-pot synthesis of supramolecular complex $[\text{Cu}_5(\beta\text{-alaha})_4][(\text{CuL}_2)(\text{H}_2\text{O})_{26}]$ (**1**).

This complex **1** with a 3D supramolecular architecture, formed by Cu-O, Cu-N and N-H interactions, acts bacteriostatically and exhibits significant antimycobacterial activity towards *M. smegmatis*, a model for *Mycobacterium tuberculosis*.

Acknowledgements - The synthetic, structural and DFT parts of this work were supported by the Russian Science Foundation (project 23-13-00139, <https://rscf.ru/project/23-13-00139/>). The studies of biological activity were supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation as part of the State Assignment of the Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences.

e-mail: marina@iomc.ras.ru

ПОДХОД К СОЗДАНИЮ КОНТРАСТНЫХ АГЕНТОВ НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСОВ РЕНИЯ(I) ДЛЯ ФОТОАКУСТИЧЕСКОЙ ВИЗУАЛИЗАЦИИ

К. Кисель, С. Мадиева, В. Суслова

Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии,
Санкт-Петербург, Россия

Фотоакустическая (ФА) визуализация представляет собой современный гибридный метод диагностики, сочетающий преимущества оптической и ультразвуковой визуализации, при этом сводя к минимуму недостатки данных методов с помощью подхода «light-in, sound-out».

Хотя ФА визуализация имеет большую глубину проникновения по сравнению с оптической визуализацией, величина данного параметра при использовании эндогенных красителей составляет 1-2 сантиметра [1]. При этом согласно литературным данным [2], при использовании экзогенных контрастных агентов глубина проникновения при облучении тканей длиной волны 800 нм может достигать 4 см *in vivo* в груди человека, и 5-6 см на фантомных тканях и тканях *ex vivo*. Поэтому перспективной задачей исследования является разработка экзогенных красителей для увеличения глубины проникновения и улучшения контраста. Ввиду относительно высокой фотостабильности, низкой токсичности, а также возможности тонкой настройки их оптических свойств [3], комплексы Re(I) являются перспективными кандидатами для создания контрастных агентов, потенциально применимых в экспериментах по ФА визуализации.

В рамках данного исследования мною были синтезированы и охарактеризованы бис-диминовые комплексы Re(I), представленные на Схеме 1.

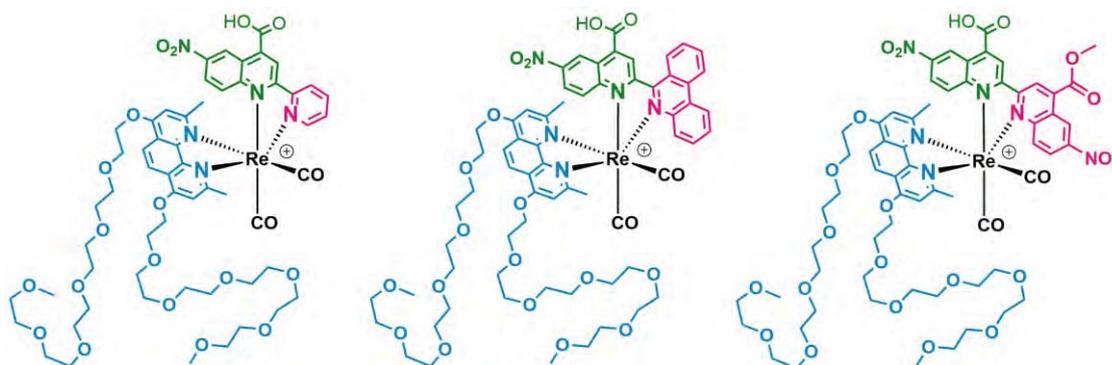


Схема 1. Схематическое изображение комплексов Re(I).

Для полученных соединений были исследованы оптические свойства, а также оценена их цитотоксичность. В дальнейшем планируются модельные эксперименты по ФА визуализации с использованием наиболее перспективных комплексов рения(I).

[1] P. Beard, *Interface Focus*, **2011**, 1(4), 602-631.

[2] G. Ku, L. V. Wang, *Optics Letters*, **2005**, 30(5), 507-509.

[3] J. R. Shakirova, S. Nayeri, S. Jamali, V. V. Porsev, V. V. Gurzhiy, O. V. Levin, I. O. Koshevoy, S. P. Tunik, *ChemPlusChem*, **2020**, 85(11), 2518-2527.

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

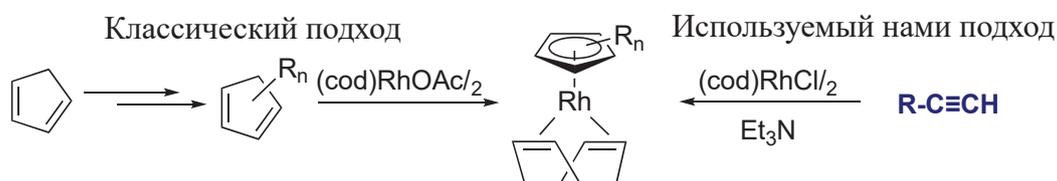
e-mail: k.kisel@spbu.ru

ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛЬНЫЕ КОМПЛЕКСЫ РОДИЯ, ПОСТРОЕННЫЕ ИЗ АЛКИНОВ

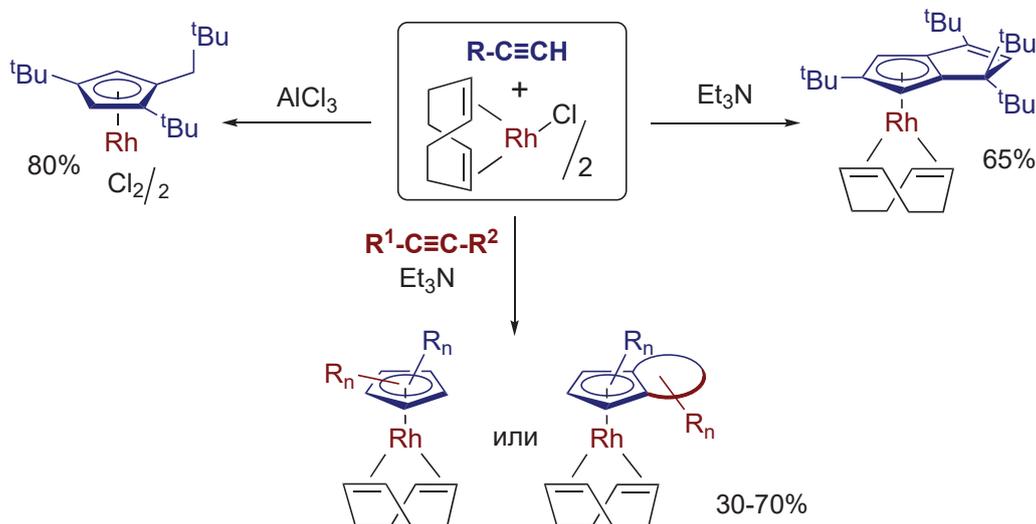
Колос А.В., Нелюбина Ю.В., Перекалин Д.С.

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

Циклопентадиенильные комплексы родия широко применяются в современном катализе [1]. Классический подход к получению таких комплексов заключается в многостадийном синтезе замещенного циклопентадиена и последующей его координации к металлу. Мы обнаружили, что для получения циклопентадиенильных комплексов можно успешно использовать циклизацию алкинов в координационной сфере родия. Такой подход позволяет в одну-две стадии получить комплексы, недоступные с помощью стандартного подхода.



При использовании *трет*-бутилацетилена, в зависимости от условий реакции, может образовываться продукт, содержащий либо три, либо четыре молекулы алкина [2-3]. Если в реакцию ввести дополнительно интернальный алкин, то он так же может принять участие в циклизации и в зависимости от природы используемых ацетиленов образуются либо продукт тримеризации, либо бициклический продукт тетрамеризации.



[1] A. V. Kolos, D. S. Perekalin, *Mendeleev Commun.*, **2021**, 31, 1–7.

[2] A. V. Kolos, Y. V. Nelyubina, B. Sundararaju and D. S. Perekalin, *Organometallics*, **2021**, 40, 3712–3719.

[3] A. V. Kolos, Y. V. Nelyubina, E. S. Podyacheva and D. S. Perekalin, *Dalton Transactions*, **2023**, 52, 17005–17010.

Благодарности - Работа выполнена при поддержке гранта РФФ № 23-13-00345

e-mail: Kolos.Andreij@gmail.com

БИМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КОМПЛЕКСЫ С АЦЕНАФТЕН-1,2-ДИИМИНОВЫМИ ЛИГАНДАМИ

Т.С. Копцева^a, А.А. Базанов^a, И.Л. Федюшкин^a

^a Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук, г. Нижний Новгород, Россия

В последние годы экологически чистые отрасли, позволяющие избежать выбросов углерода и сокращать зависимость от невозобновляемого ископаемого топлива, приобрели значительную популярность. Водородная энергетика – одно из таких направлений, поскольку водород обладает огромным потенциалом как безуглеродный источник энергии. Хотя водород можно хранить в газообразном и жидком виде, наиболее перспективным вариантом является твердотельное хранение, в этой связи значительный интерес вызывают гидриды металлов главных подгрупп. Процесс дегидрирования важен не только для хранения и получения водорода, но и потенциально может быть синтетическим методом получения низковалентных производных металлов главных подгрупп. Для этих целей наиболее перспективным представляется дегидрирование, опосредованное комплексами переходных металлов. Однако примеры таких процессов в литературе весьма ограничены. В большинстве случаев реакции гидридов алюминия и галлия с соединениями переходных металлов приводят к образованию σ -комплексов $LM(\mu-H)_nTML$ ($M = Al, Ga$) [1]. В данной работе представлены результаты исследования реакций гидридов металлов 13 группы $[(Ar-bian)Al(H)_2][Li(THF)_n]$ и $[(Ar-bian)Ga(X)H]$ ($X = H, Cl$) с различными соединениями переходных металлов. Мы обнаружили, что эти реакции могут приводить как к образованию биметаллических гидридов, так и к полному высвобождению водорода с образованием низковалентных производных $M(I)$ карбеноидного типа (Схема 1).

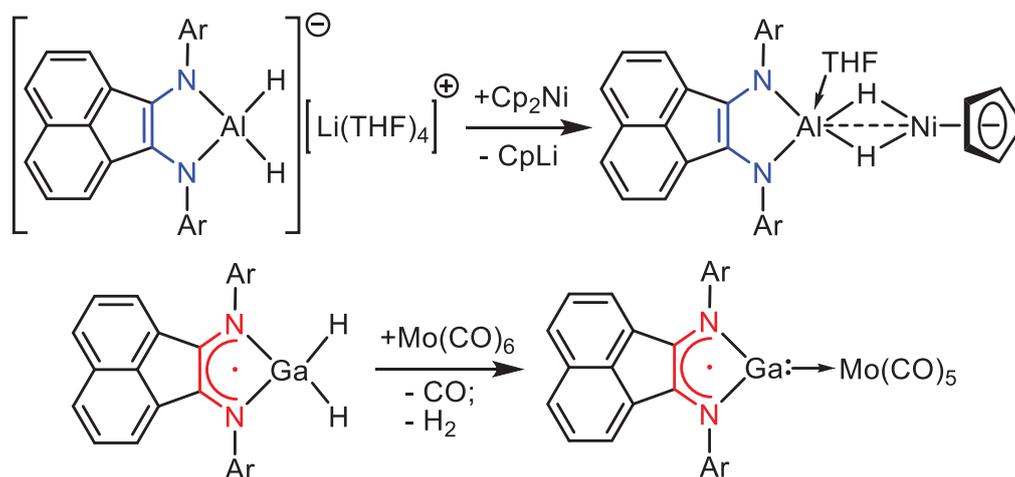


Схема 1.

[1] M. J. Butler, M. R. Crimmin, *Chem. Commun.*, **2017**, 53, 1348-1365.

Благодарности - Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 24-13-00369).

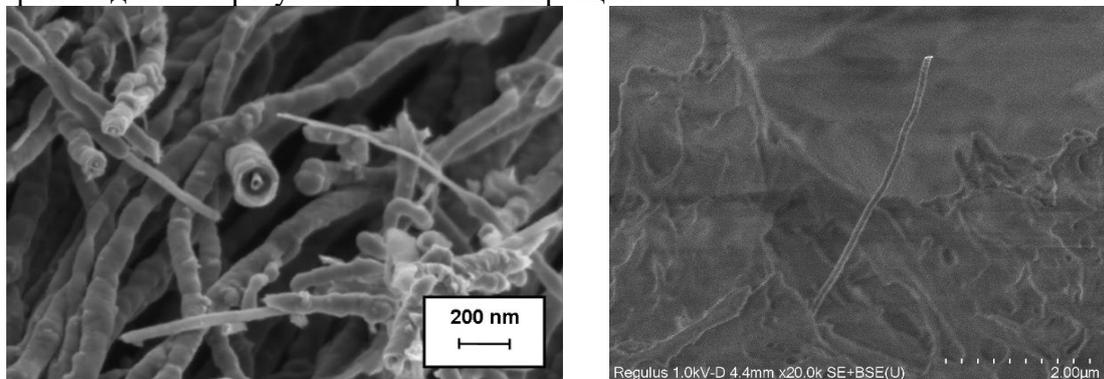
e-mail: koptseva@iomc.ras.ru

АКРИЛАТНЫЕ КЛЕЕВЫЕ КОМПОЗИЦИИ

О.А. Кушнерова^a, И.В. Вилков^a, А.М. Объедков^a, В.А. Додонов^a

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

В докладе представлены результаты по повышению прочности соединений алюминиевых подложек при использовании акрилатных адгезивов, модифицированных малыми добавками многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) и МУНТ-гибридных материалов. Показано, что введение низких концентраций указанных модификаторов обеспечивает достоверный рост прочности на сдвиг по сравнению с немодифицированной композицией, а также с рядом коммерчески доступных клеев. Обсуждаются возможные факторы, лежащие в основе эффекта (качество диспергирования, межфазное взаимодействие, архитектура наполнителя) и воспроизводимость результата на серии образцов.



Благодарности - Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 25-23-20235

e-mail: dodonov@iomc.ru

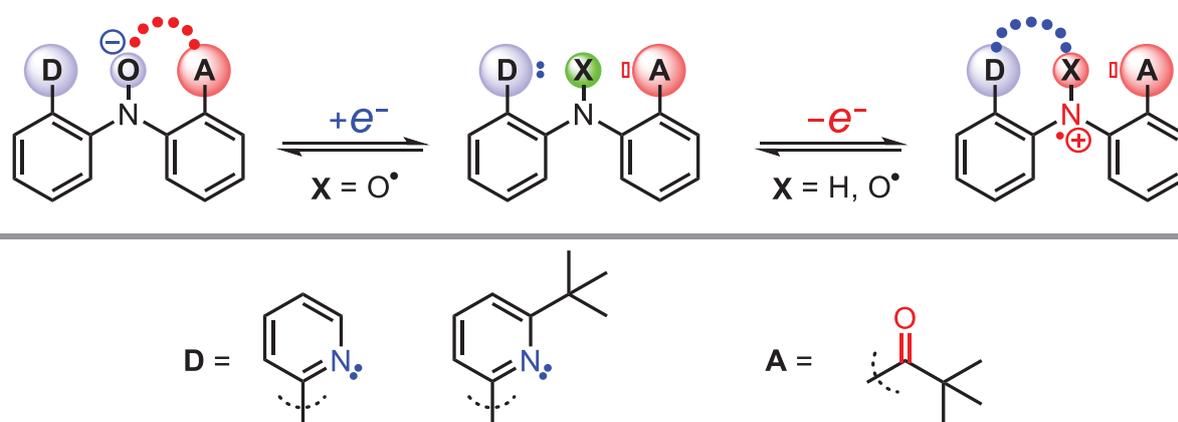
ПЕРЕКЛЮЧАЕМЫЕ СЛАБЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КАК ИНСТРУМЕНТ НАСТРОЙКИ РЕДОКС-СВОЙСТВ ОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ

О.А. Левицкий, Т.В. Магдесиева

Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова,
Химический факультет, Москва, Россия

Слабые внутримолекулярные взаимодействия, к числу которых относят водородные связи, дисперсионные силы и донорно-акцепторные $n \rightarrow \pi^*$ взаимодействия, являются ключевым фактором, определяющим структуру и функциональность биомолекул. Их важная биологическая роль обусловлена тем, что слабые взаимодействия позволяют подстраивать свойства молекул для выполнения требуемой функции. Однако в дизайне синтетических молекул, лежащих в основе современных органических материалов, потенциал применения слабых взаимодействий до сих пор не раскрыт. Одна из основных причин этого – недостаточное понимание взаимосвязи между наличием/отсутствием в молекуле слабых взаимодействий и практически значимыми свойствами, например, редокс-потенциалом и стабильностью редокс-форм молекулы. Настоящий доклад посвящён синтезу и электрохимическому изучению новых диариламинов и диарилнитроксильных радикалов, в структуре которых реализуются водородные связи и $n \rightarrow \pi^*$ взаимодействия. Включением и отключением этих взаимодействий можно управлять как за счёт структурных факторов (например, изменяя стерическую нагрузку при взаимодействующих центрах), так и за счёт эффектов среды, таких как присутствие кислых добавок. Анализ редокс-свойств в ряду этих новых соединений позволит понять, как на них влияет наличие в молекуле слабых взаимодействий.

Будет рассмотрено и обратное влияние – переключение слабых взаимодействий при окислении или восстановлении редокс-центров молекулы. Переключения такого рода интересны в контексте создания молекулярных переключателей и логических элементов с электрохимическим управлением. В частности, будет показано изменение спектральных и флуоресцентных свойств орто-пиридилдиарилнитроксидов вызванных редокс-переключаемым взаимодействием нитроксильной и пиридилльной групп.



Благодарности – работа выполнена при поддержке гранта РНФ 25-13-00135

e-mail: levicoleg@mail.ru

S- AND F-METAL COMPLEXES IN CATALYTIC HYDROFUNCTIONALIZATION OF ALKENES AND ALKYNES: FROM MECHANISM INVESTIGATION TO EXPANDING APPLICATIONS

D. M. Lyubov^a, I. D. Ermolin^a, H. Zakaria^a and A. A. Trifonov^{a,b}

^a G. A. Razuvaev Institute of Organometallic Chemistry of Russian Academy of Sciences, Nizhny Novgorod, RUSSIA

^b A. N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of Russian Academy of Sciences, Moscow, RUSSIA

Intermolecular hydrofunctionalization of multiple bonds of unsaturated hydrocarbons (olefins, dienes and acetylenes), consisting in the catalytic formation of C–E bonds, are atom-economical methods for the synthesis of various heteroatom-containing compounds. Complexes of alkali, alkaline and rare earth metals have enormous potential in the implementation of these practically important transformations, due to their ability of easy insertion of alkene and alkynes bonds into M–E bonds, as well as to easily protonolyze M–C bonds under the action of EH substrates. Both of these processes are key steps of the catalytic cycle of hydrofunctionalization reactions.

A simple and effective catalysis of intermolecular hydrophosphination reactions based on accessible potassium amide $K[N(SiMe_3)_2]$ with 18-crown-6 (18-cr-6) has been developed. A series of isolable potassium phosphide complexes $[K(18-cr-6)(PCy_2)]$, $[K(18-cr-6)(PH_2)]$, $[\{K(18-cr-6)\}_2(PPh_2)][PPh_2]$ and $[K(18-cr-6)(HPPh)]_\infty$ were synthesized and structurally characterized. Potassium phosphides demonstrate unprecedented activity in comparison with previously known catalysts in intermolecular hydrophosphination reactions of alkenes and alkynes. They allow to realize the addition of P–H bonds to multiple C=C bonds of non-activated alkenes – $CH_2=CH_2$, α -olefins and allyl-substituted arenes and heterocycles. The study of stoichiometric reactions of potassium phosphides with acetylenes made it possible to discover new unexpected pathways for the transformation of the addition products the of Ph_2P^- and $PhP(H)^-$ anions at the multiple bond of $PhC\equiv CPh$.

Using 1,8-bis(ethynyl)-substituted carbazoles, a synthesis of rare examples of acetylene complexes of Li, Na, K, Ca, Yb^{II}, Sm^{II} and Sm^{III} was realized [1,2]. The atypical for these metals interactions with the triple bond C≡C were evidenced by X-Ray crystallography and Raman spectroscopy. The obtained complexes $M[3,6-tBu_2-1,8-(RC\equiv C)_2Carb]_n(Solv)_m$ are model objects for studying the primary coordination of the triple bond C≡C with d⁰-metal ions, which is necessary for the occurrence of metal-promoted reactions involving alkynes (hydrogenation, hydrofunctionalization, dimerization, polymerization, etc.). It is shown that the interactions $M\equiv C$, realized at the initial stage, are of electrostatic nature and are characterized by a relatively low bond energy (2–5 kcal/mol).

[1] D. M. Lyubov, et al. *Chem. Eur. J.*, **2024**, 30, e202303533.

[2] H. Zakaria, et al. *Mendeleev Commun.*, **2025**, 35, 310-313.

Acknowledgements – this work was supported by Russian Science Foundation (Project No. 23-13-00323)

e-mail: luboffdm@rambler.ru

ПЕРЕНОС ЗАРЯДА В БИЯДЕРНЫХ КАТЕХОЛАТАХ ЙОДИДА ГАЛЛИЯ

А. Малеева^а, А. Пискунов^а

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

По реакции лигандного замещения получен ряд биядерных комплексов 3,4,6-ди-изопропил- и 3,6-ди-трет-бутил-катехолатов йодида галлия с различными тетрадентатными лигандами бис-иминопиридинового типа (Схема 1).

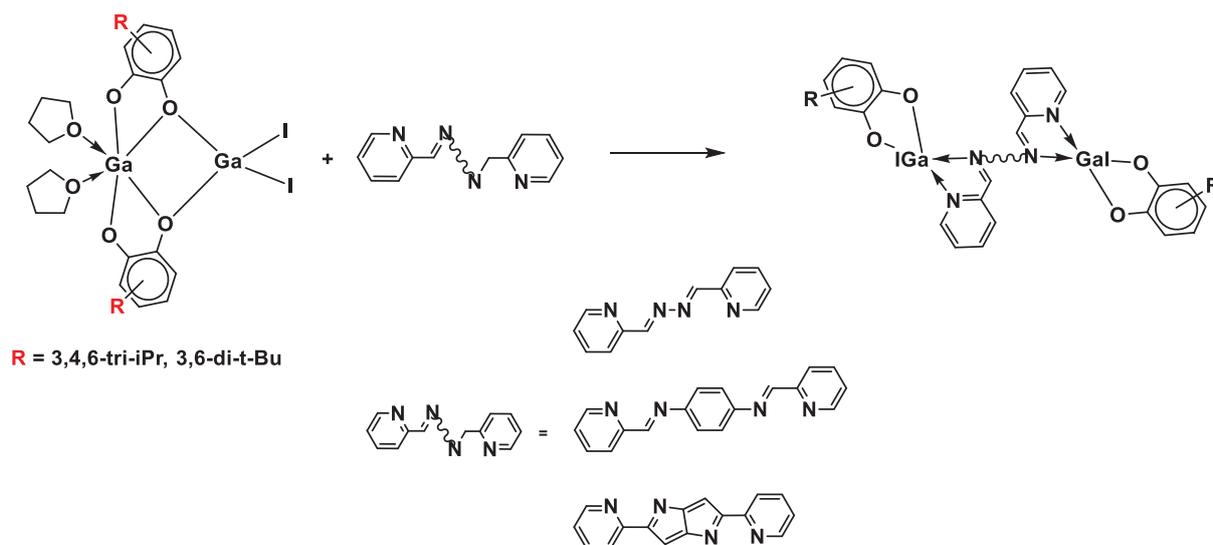


Схема 1.

Все полученные комплексы охарактеризованы при помощи ЯМР-, ИК-спектроскопии и элементного анализа. Димерное строение ряда комплексов однозначно установлено при помощи рентгеноструктурного анализа (Рисунок 1).

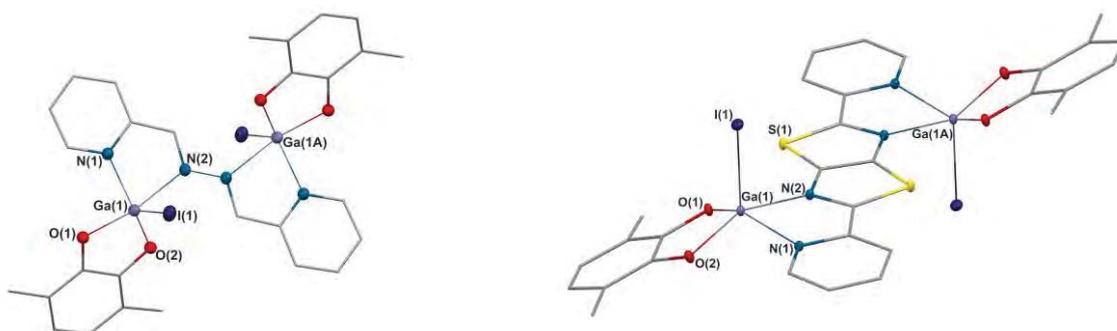


Рисунок 1. Молекулярное строение катехолатов йодида галлия с лигандами бис-иминопиридинового типа.

Во всех полученных комплексах наблюдается фотоиндуцируемый перенос заряда между разными органическими лигандами.

Благодарности - Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект РНФ № 22-13-00351-П).

e-mail: arina@iomc.ras.ru

ТЕТРИЛЕНА НА ОСНОВЕ ТРИ- И ТЕТРАДЕНТАТНЫХ ЛИГАНДОВ ONO-, NNN- И ONNO-ТИПОВ: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ

Б.Н. Манкаев^a, В.А. Серова^a, М.У. Агаева^a, С.С. Карлов^a

^aМосковский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия

В последние десятилетия особое внимание привлекают тетриланы, такие как гермиланы ($R_2Ge:$), станнилены ($R_2Sn:$) и плумбиланы ($R_2Pb:$) [1]. Эти соединения представляют интерес для современной химии благодаря своим уникальным химическим свойствам, а именно, способностью имитировать комплексы переходных металлов в реакциях активации связей, активации малых молекул [2], реакциях кросс-сочетания [3], а также выступать в качестве инициаторов полимеризации с раскрытием цикла циклических сложных эфиров (ROP) [4]. Следует отметить, что специфическое поведение тетриленов как каталитических систем, в частности, при активации малых молекул и т. д., обусловлено наличием в них как электронной пары, делающей их основанием Льюиса, так и вакантной орбитали, придающей свойства кислоты Льюиса. В химии этих производных строение лигандных систем оказывается чрезвычайно важным, так как позволяет стабилизировать электронодефицитные структуры. Существуют два способа их стабилизации: кинетический (введение объемных заместителей в лиганд) и термодинамический (отдача электронов от лиганда и/или включение в ароматическую систему).

В ходе данной работы был осуществлен синтез тетриленов на основе три- и тетраденатных лигандов ONO-, NNN- и ONNO-типов, стабилизированных внутримолекулярным взаимодействием азот-элемент, а также изучено влияние структуры лиганда на тип получаемых комплексов, их окислительно-восстановительные свойства и реакционную способность.

[1] E. N. Nikolaevskaya, M. A. Syroeshkin, M. P. Egorov, S. S. Karlov, *Coord. Chem. Rev.*, **2025**, 530, 216469.

[2] T. Sasamori, *Synlett*, **2024**, 35, 2217–2228.

[3] D. Gallego, A. Brück, E. Irran, F. Meier, M. Kaupp, M. Driess, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, 135, 15617–15626.

[4] B. N. Mankaev, K. V. Zaitsev, E. A. Kuchuk, M. V. Verzhinina, G. S. Zaitseva, M. P. Egorov, S. S. Karlov, *Russ. Chem. Bull.*, **2019**, 68, 389-393.

Благодарности - Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 24-13-00202).

e-mail: mankaev@org.chem.msu.ru

БЕСПРЕЦЕДЕНТНО БОЛЬШАЯ КООРДИНАЦИЯ ГИДРОКСИЛАМИНА

М. Навасардян^a

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

За последние десять лет большой интерес ведущих ученых мирового уровня привлекают сокристаллы гидроксиламина с преимущественно высокоэнергетическими коформерами. Для таких соединений введено новое понятие: гидроксиламиносольваты – сокристаллы, содержащие гидроксиламин в виде нейтральной молекулы (независимо от положения атома водорода внутри нейтральной молекулы гидроксиламина, т.е. независимо от того, гидроксиламин находится в цвиттер-ионной форме NH_3^+O^- или в виде NH_2OH) и другой органический или неорганический коформер (нейтральная молекула или соль). По аналогии с пероксосольватами [1] и гидразиносольватами [2]: гидроксиламиносольваты – это твердые соединения, содержащие кристаллизационные гидроксиламин (или пероксид водорода, или гидразин) таким же образом, как кристаллогидраты включают сольватную воду. Несмотря на то, что привычная форма гидроксиламина NH_2OH в растворе сильно преобладает [3], в кристаллических гидроксиламиносольватах ситуация совершенно противоположная: в подавляющем большинстве случаев гидроксиламин кристаллизуется в форме цвиттер-иона NH_3O . Такое динамическое равновесие устанавливается вследствие прототропной таутомерии (переноса атома водорода) от атома кислорода к атому азота, в результате чего были получены гидроксиламиносольваты хлорида гидроксиламмония с соотношением 1:1 ($\text{NH}_3\text{OHCl}\cdot\text{NH}_3\text{O}$, структура I) и 2:1 ($2(\text{NH}_3\text{OHCl})\cdot\text{NH}_3\text{O}$, структура II) [4].

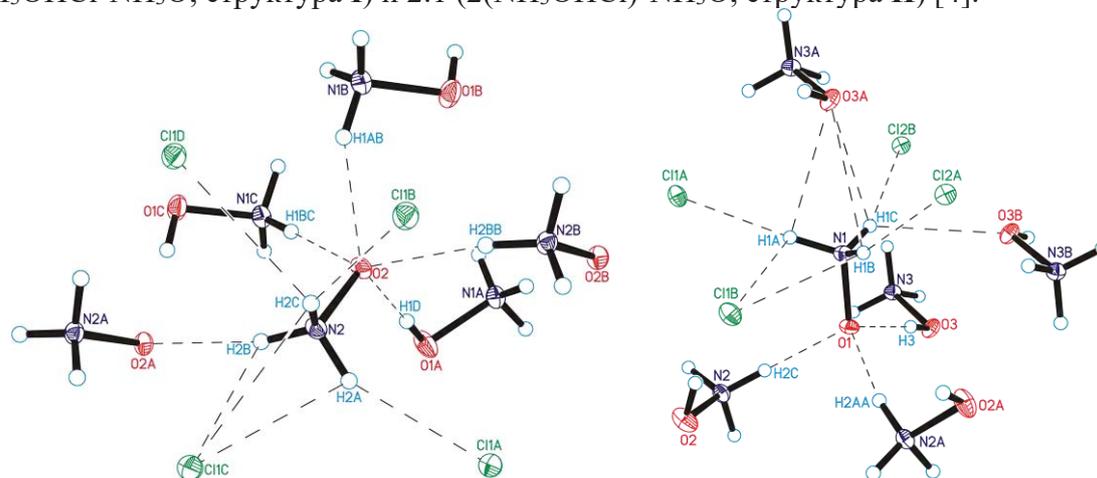


Рис. 1. Контакты, образуемые молекулой гидроксиламина NH_3O в структурах I (слева) и II (справа). Тепловые эллипсоиды приведены с 50%-ной вероятностью. Штриховыми линиями обозначены водородные связи и короткие контакты.

Молекула гидроксиламина NH_3O образует беспрецедентно большое число контактов (11 и 12 для структур I и II, соответственно), что встречается впервые в [4] (рис. 1).

[1] M. Navasardyan et. al. *CrystEngComm*, **2018**, Vol. 20, № 46, 7413–7416.

[2] M. Navasardyan, L. Kuz'mina, A. Churakov, *CrystEngComm*, **2019**, Vol. 21, № 38, 5693–5698.

[3] J. Kirby et. al., *Chem. Comm.*, **2010**, Vol. 46, № 8, 1302–1304

[4] M. Navasardyan, *J. Struct. Chem*, **2025**, Vol. 66, № 6, 1329–1339

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 24-73-00292.

e-mail: navasardyan@igic.ras.ru

СИНТЕЗ И ХЕМОСЕНСИБИЛИЗИРУЮЩИЕ СВОЙСТВА НОВЫХ МОНОТЕРПЕН-СОДЕРЖАЩИХ ИНГИБИТОРОВ ГИСТОНОВЫХ ДЕАЦЕТИЛАЗ - ГИДРОКСАМОВЫХ КИСЛОТ И МЕРКАПТОАЦЕТАМИДОВ

Неганова М.Е.^a, Александрова Ю.Р.^a, Мункуев А.А.^b, Суслов Е.В.^b, Салахутдинов
Н.Ф.^b, Волчо К.П.^b

^aИнститут элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской
академии наук, Российская Федерация, г. Москва

^bНовосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского
отделения Российской академии наук, Российская Федерация, г. Новосибирск

Несмотря на существование широкого разнообразия терапевтических стратегий, химиотерапия по-прежнему остаётся наиболее распространённым и предпочтительным методом лечения. Однако существует ряд серьёзных ограничений применения химиотерапевтического лечения, в частности, возникновение феномена множественной лекарственной устойчивости опухолевых клеток. Недавние достижения в области фундаментальных исследований молекулярных механизмов формирования резистентности выявили, что аберрантная активность гистондеацетилаз, ферментов эпигенетической регуляции, является одной из таких причин [6-9]. В то же время целенаправленное ингибирование HDACs рассматривается в качестве эффективного терапевтического инструмента для создания адъювантных лекарственных средств для усиления противоопухолевых эффектов и преодоления терапевтической резистентности [10].

В этом контексте и в продолжении развития наших исследований [11-14] мы разработали, синтезировали и проанализировали биологическую активность ряда новых ингибиторов гистоновых деацетилаз на основе гидроксамовой кислоты и меркаптоацетамида, где в качестве САР-группы использовали адамантановый фармакофор, соединённые между собой различными линкерами, впервые синтезированными на основе доступного ациклического монотерпеноида 7-гидроксицитронеллала. Синтезированные соединения проявили ингибирующую активность в отношении HDAC, при этом наиболее активными оказались конъюгаты, имеющие гидроксамовый цинк-связывающий фрагмент. Именно эти конъюгаты в нетоксичной дозе достоверно усилили цитотоксический эффект известного противоопухолевого препарата цисплатина в отношении клеток карциномы шейки матки HeLa, что подтверждает высокую перспективность выбранного направления.

[1] Yang F., Han L., Zhao N., Yang Y., Ge D., Zhang H., Chen Y., *Future Med. Chem.*, **2020**, *12*, 655–672.

[2] Lin L., Jiang H., Huang M. et al, *Oncol Rep.*, **2015**, *34*, 663-72.

[3] Maurya S.K., Shadab G.G.H.A., Siddique H.R., *Curr Pharm Des.*, **2020**, *26*, 455-465.

[4] Neganova M.E., Klochkov S.G., Aleksandrova Y.R., Osipov V.N., Avdeev D.V., Gromyko A.V., Pukhov S.A., Aliev G. // *Anticancer Agents Med Chem*. 2021. Vol. 21. N 5. P. 597-610. doi: 10.2174/1871520620666200527132420.

[5] Neganova M.E., Aleksandrova Yu.R., Suslov E.V. et al, *Pharmaceutics*, **2021**, *13*.

[6] Aleksandrova Y., Munkuev A., Neganova M. et al, *Int J Mol Sci*, **2023**, *24*.

[7] Aleksandrova Y., Munkuev A., Neganova M. et al, *Cancers*, **2023**, *15*.

[8] A. Petrov, B. Bashirov, *Abbreviated Journal Name*, **2025**, *12*, 345-350.

Благодарности - работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 25-73-20033)

e-mail: neganova83@mail.ru

ИЗУЧЕНИЕ АКТИВАЦИИ КАТАЛИЗАТОРОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ НА ОСНОВЕ ФТОРИРОВАННЫХ ФЕНОКСИИМИННЫХ КОМПЛЕКСОВ ТИТАНА ОПТИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

В.Панченко, Е.Фурсов, Н. Адонин

Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

Феноксииминные комплексы титана (IV) содержащие в лигандах фторированные ароматические фрагменты (FI), являются одними из наиболее эффективных катализаторов полимеризации этилена, позволяющих получать сверхвысокомолекулярный полиэтилен с низкой степенью переплетения макромолекул, который можно перерабатывать твердофазным методом без растворителя в высокопрочные высокомодульные материалы [1,2]. К настоящему моменту активация катализаторов на основе фторсодержащих комплексов титана мало изучена в реальных условиях полимеризации. Основной причиной этого является высокое отношение MAO/Ti и низкие концентрации FI-комплексов.

В 2004 году Makio и Fujita методом ^1H ЯМР в системе $(\text{L}^{\text{FI}})_2\text{MX}_2/\text{MAO}$ (бис[N-(3-трет-бутилсалицилиден)-2,3,4,5,6-пентафторанилино]титана(IV) дихлорид) были идентифицированы две частицы $(\text{L}^{\text{FI}})_2\text{M}-\text{Me}^+$ (I) и $(\text{L}^{\text{FI}})\text{AlMe}_2$ (II) [3]. В 2005 году, Талзи и соавт. провели более детальные исследования активации того же FI-комплекса ($5 \cdot 10^{-3}\text{M}$) сокатализаторами MAO и $[\text{CPh}_3]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ методами ЯМР ^1H , ^{13}C и ^{19}F и ЭПР и показали, что $\text{Al/Ti} < 50$ образуются $(\text{L}^{\text{FI}})_2\text{TiMeCl}$ (III) и $(\text{L}^{\text{FI}})_2\text{TiMe}^-$, а при $\text{Al/Ti} 50-500$ существуют (I) и (II).

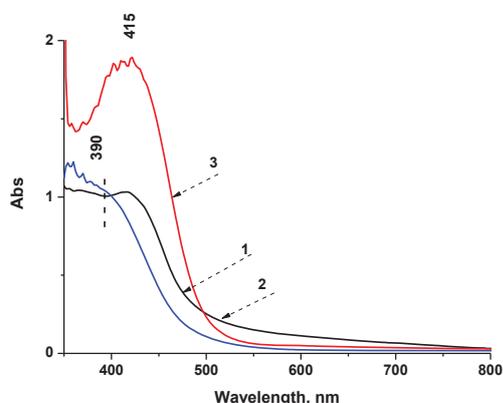


Рисунок 1 – УФ-вид спектры образцов FI-комплекса (1) после активации MAO ($\text{Al/Ti}=1000$) (2) и $[\text{CPh}_3]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-/\text{TMA}$ ($\text{Al/Ti}=10$) (3)

заторами MAO ($\text{Al/Ti} = 100-1000$) и $[\text{CPh}_3]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-/\text{TMA}$ методом УФ-вид спектроскопии.

Ранее нами было показано, что метод УФ-вид спектроскопии можно использовать для идентификации активных частиц, образующихся при активации SBIZrCl_2 ($\text{SBI} = \text{rac}$ -диметилсилил-бис(1-инденил)) MAO и $[\text{CPh}_3]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-/\text{TMA}$, а также в ходе полимеризации гексена-1, в условиях близких к реальным [4].

В данной работе впервые проведено изучение процесса активации комплекса бис(2-(2,3,4,5,6-пентафторфенилиминометил)-6-[1-(4-трет-бутилфенил)-этил]фенок-си)дихлортитан (IV) ($5 \cdot 10^{-4}\text{M}$) сокатали-

[1] С.С. Иванчев, Е.И. Руппель, А.Н. Озерин, *Докл. АН*, **2016**, 538-538.

[2] S. Ronca, G. Forte, H. Tjaden, S. Rastogi. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2015**, 54, 7373–7381.

[3] H. Makio, T. Fujita, *Macromolecular Symposia*, **2004**, 221-234.

[4] V.N Panchenko., D.E.Babushkin J.E, Bercaw., H.H.Brintzinger, *Polymers*. **2019**, 11, №6, 936(1-21)

Благодарности - Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (грант №25-23-00500)

e-mail: Panchenko@catalysis.ru, Fursov@icatalysis.ru; Adonin@catalysis.ru

ФОРМИРОВАНИЕ СЛОЁВ ТЕТРАПИРРОЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПРИ ТЕРМОВАКУУМНОМ ОСАЖДЕНИИ

Г.Л. Пахомов, А.И. Коптяев, В.В. Травкин, К.М. Гордеев, П.А. Юнин

Институт физики микроструктур РАН, Нижний Новгород, Россия

Агрегация тетрапиррольных металлокомплексов, таких как порфирины и фталоцианины, представляет интерес как с фундаментальной точки зрения – при изучении «живых» систем, так и при проектировании устройств на основе данных молекул [1]. Во втором случае, наиболее распространённые объекты для изучения механизмов агрегации – тонкие или несплошные слои на подготовленных подложках, т.е. такие, где возможно применение высокоточных дифракционных или микроскопических методов. В некоторых ситуациях, например, при ограниченной растворимости, получение нужных объектов из раствора проблематично, и тогда можно задействовать метод высоковакуумной сублимации (VTE), при условии достаточной термической стабильности изучаемых молекул [1,2].

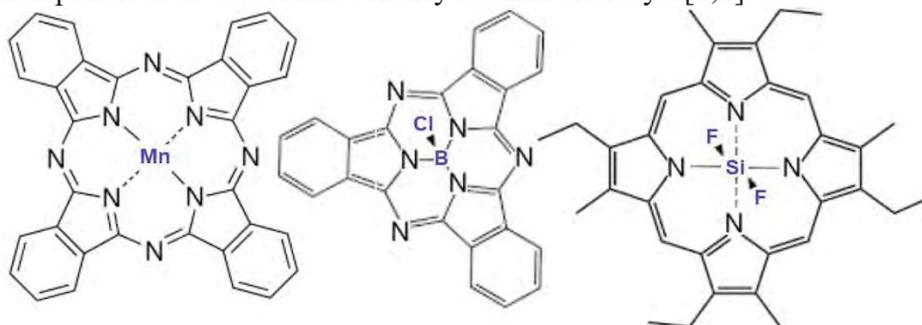


Рисунок 1. Молекулярные структуры изучаемых комплексов.

В данной работе, молекулярные слои осаждались методом VTE на различные технические подложки, температура которых изменялась не только «вверх» относительно комнатной, что довольно хорошо изучено, но и «вниз», т.е. ниже нуля Цельсия на десять-двадцать градусов. Дополнительно, в зоне формирования слоя могло быть приложено постоянное магнитное или электрическое поле. В качестве объектов исследования были выбраны три весьма любопытных гетероциклических комплекса (Рисунок 1): фталоцианин марганца(II) ($S = 3/2$), субфталоцианин хлорида бора ($\mu_{\text{eff}} \approx 5...6D$) и новый комплекс этиопорфирин-I дифторида кремния(IV), который характеризуется необычной внеплоскостной деформацией макроциклического лиганда. Полученные образцы характеризовались с помощью методов рентгеновской дифракции, оптической, сканирующей зондовой и электронной микроскопии, масс-спектрометрии, спектроскопии в широком диапазоне длин волн и др., проводились фотоэлектрические измерения. Показано, что переход «порядок/беспорядок» зависит не только от склонности к самоорганизации (межмолекулярное взаимодействие), но и от суперпозиции нескольких внешних факторов, задающих термодинамически- или кинетически-контролируемый рост тонкоплёночных структур.

[1] А. Коптяев, Е. Rychikhina, Yu. Zhabanov, V. Travkin, G. Pakhomov, *Supramolec Mater*, **2024**, 3, 100075.

[2] А. Коптяев, V. Travkin, P. Yunin, K. Gordeev, G. Pakhomov, *J Mater Sci: Mater Electron*, **2025**, 36, 1053.

Благодарности – Работа поддержана РФФ, грант № 24-23-00414.

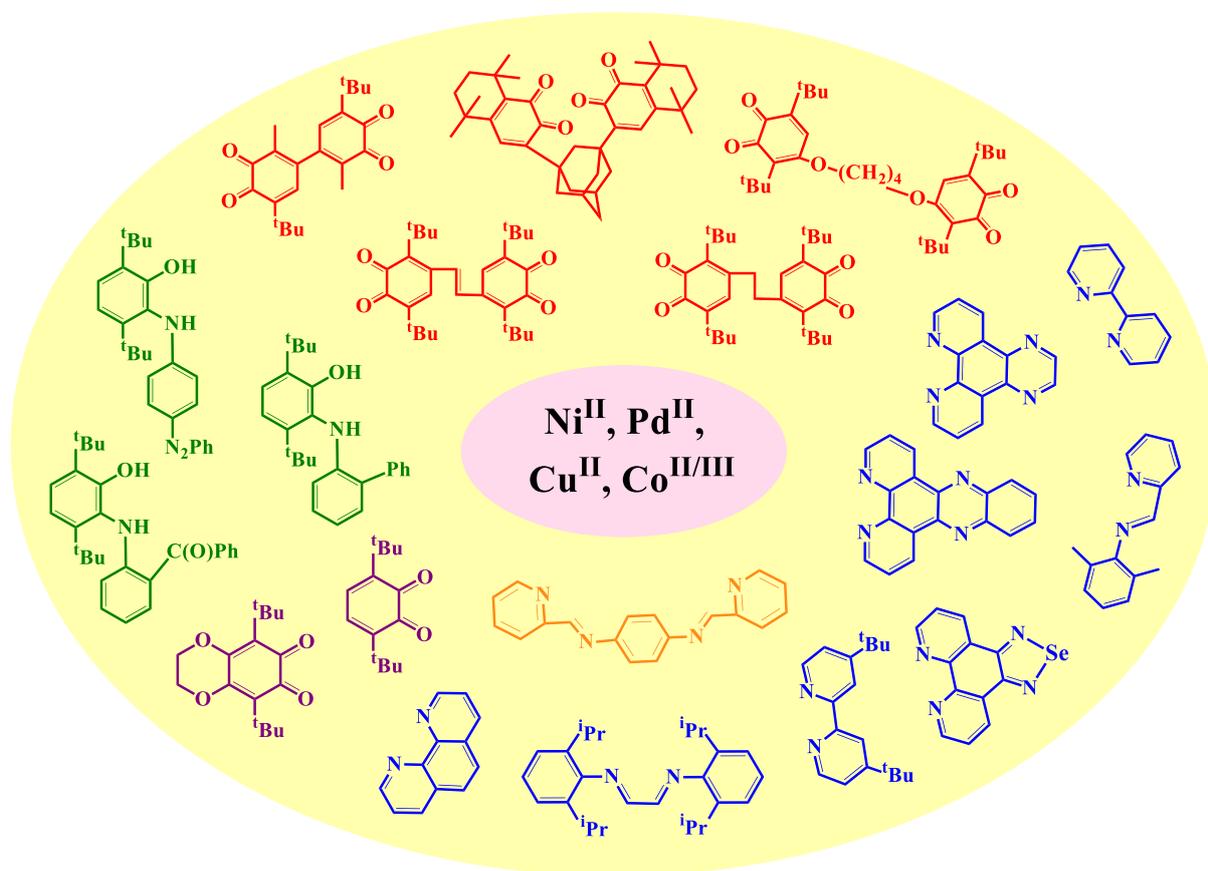
e-mail: pakhomov@ipmras.ru

МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНЫЕ ХРОМОФОРЫ НА ОСНОВЕ РЕДОКС-АКТИВНЫХ ЛИГАНДОВ *o*-БЕНЗОХИНОНОВОГО, *o*-ИМИНОБЕНЗОХИНОНОВОГО И α -ДИИМИНОВОГО ТИПОВ

К.И. Пашанова, А.В. Пискунов

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

Проведен молекулярный дизайн широкого ряда металлокомплексных хромофоров с целью тонкой настройки энергии переноса заряда LLCT/L'LCT: получены гомо- и гетеролептические координационные соединения никеля(II), палладия(II), меди(II) и кобальта(II/III) на основе лигандов *o*-бензохинонового (дихинонового), *o*-иминобензохинонового, а также α -дииминового (бис-дииминового) типов (см. схему).



Полученные хромофоры характеризуются набором редокс-состояний, высоким поглощением света (коэффициент экстинкции $\epsilon = 10^3 - 10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) в панхроматическом диапазоне, а также летучестью и высокой термостабильностью, что позволяет рекомендовать их к тестированию в оптоэлектронных гетеропереходных устройствах с технологией вакуумного напыления слоев.

Благодарности - Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 22-13-00351-П).

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

РЕАКЦИЯ ЛИГАНДНОГО ОБМЕНА С УЧАСТИЕМ НИКЕЛЬОРГАНИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА [NiBr(Mes)(PPh₃)₂] И ИМИН- ПИРИДИНОВЫХ ЛИГАНДОВ

А.А. Перепечай^a, А.В. Сухов^{a,b}, Е.А. Кудряшова^c, Д.С. Копчук^{c,d}, Г.В. Зырянов^{c,d},
А.С. Иванов^a, М.М. Никитин^a, М.С. Сафонов^a, Д.Г. Яхваров^{a,b}

^aХимический институт им. А.М. Бутлерова ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский) федеральный университет», Казань, Россия

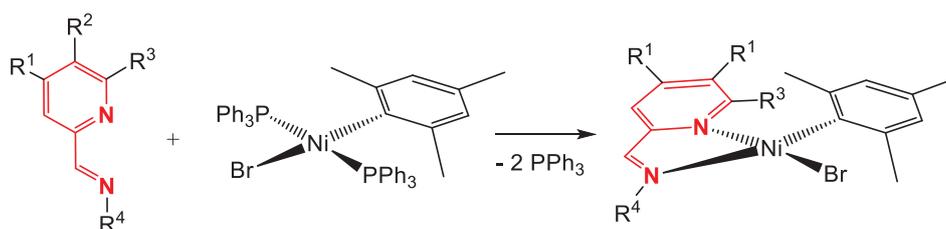
^bИнститут органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанский научный центр РАН, Казань, Россия

^cХимико-технологический институт ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет», Екатеринбург, Россия

^dФГБУН Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского Уральского отделения Российской академии наук, Екатеринбург, Россия

Развитие современной химии элементоорганических соединений протекает в нескольких приоритетных направлениях, одним из которых является разработка новых методов получения каталитически активных металлоорганических производных, включая иминные никельорганические комплексы, проявляющие высокую каталитическую активность в процессе олигомеризации этилена за счет наличия в структуре молекулы сигма-связи никель-углерод [1-4].

Для исследования свойств и реакционной способности соединений данного типа нами были разработаны методы их стабилизации и селективного синтеза при использовании стерически загруженных объёмных ароматических заместителей при атоме никеля [1]. В настоящей работе при использовании метода UV-vis спектроскопии, примененного ранее для мониторинга образования никельорганических сигма-комплексов [5], проведен мониторинг реакции лигандного обмена с участием никельорганического комплекса [NiBr(Mes)(PPh₃)₂], где Mes – 2,4,6-триметилфенил, и органических производных, содержащих пиридиновые и иминные фрагменты.



Полученные никельорганические комплексы являются высокоэффективными прекатализаторами процесса каталитической олигомеризации этилена.

[1] Z.N. Gafurov, A.O. Kantyukov, A.A. Kagilev, O.G. Sinyashin, D.G. Yakhvarov, *Coord. Chem. Rev.*, **2021**, 442, 213986.

[2] C.M. Killian, L.K. Johnson, M. Brookhart, *Organometallics*, **1997**, 16, 2005.

[3] G.E. Bekmukhamedov, A.V. Sukhov, A.M. Kuchkaev, D.G. Yakhvarov, *Catalysts*, **2020**, 10, 498.

[4] Патент РФ № 2778506 от 22.08.2022, приоритет от 14.12.2021.

[5] Патент РФ № 2800279 от 19.07.2023, приоритет от 20.12.2022.

Благодарности - Работа выполнена за счет субсидии, выделенной Казанскому федеральному университету на выполнение государственного задания в сфере научной деятельности (№ FZSM-2023-0020).

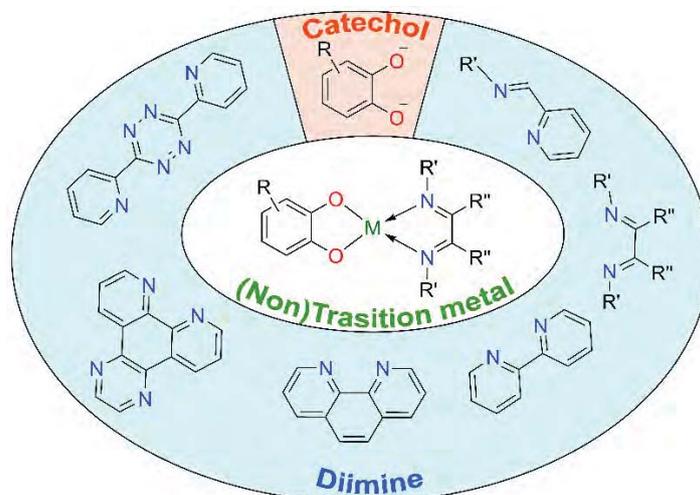
e-mail: chem.post@yandex.ru

ХРОМОФОРЫ ДЛЯ БЛИЖНЕГО ИК-ДИАПАЗОНА НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ С РЕДОКС-АКТИВНЫМИ ЛИГАНДАМИ

А.В. Пискунов^а

^аИнститут металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук, Нижний Новгород, Россия

Интенсивное развитие современной органической электроники требует большого разнообразия соединений, пригодных для создания материалов, работающих в области ближнего инфракрасного спектра излучения. Такие компоненты широко востребованы при конструировании преобразователей световой энергии, функциональных нелинейно-оптических, электрохромных и фотохромных элементов, а также препаратов фототермической терапии. Классические, так называемые «пуш-пульные» хромофорные соединения, содержащие органические донорные и акцепторные фрагменты, связанные между собой посредством сопряженных π -мостиков (D- π -A), зачастую не позволяют получить высокие коэффициенты экстинкции в БИК области. Альтернативный подход к химическому конструированию подобных пигментов — это координационные соединения, включающие одновременно донорные и акцепторные лиганды, связанными через катион металла (D-M-A). Сборка таких хромофоров осуществляется методами координационной химии, что позволяет быстро получать серии соединений и точно настраивать энергию граничных орбиталей. Диапазон рабочих длин волн электромагнитного излучения при этом может охватывать УФ, видимую и ближнюю ИК-области.



В сообщении рассматриваются методы молекулярного дизайна координационных соединений, включающих донорные катехолатные и акцепторные дииминовые лиганды. Основное внимание уделено стратегии тонкой настройки энергии переноса заряда между этими лигандами, что является критически важным для достижения желаемых физико-химических свойств комплексов. Для реализации этой задачи применяются три ключевых подхода: модификация координационного полиэдра, варьирование электронных характеристик органических лигандов и выбор комплексообразователя.

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

e-mail: piskunov@iomc.ras.ru

КОМПЛЕКСЫ НИКЕЛЯ И ПЛАТИНЫ В СИНТЕЗЕ ФОСФОР- И КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

И.Ф. Сахапов, Е.Е. Левина, З.Н. Гафуров, А.А. Загидуллин, Д.Г. Яхваров

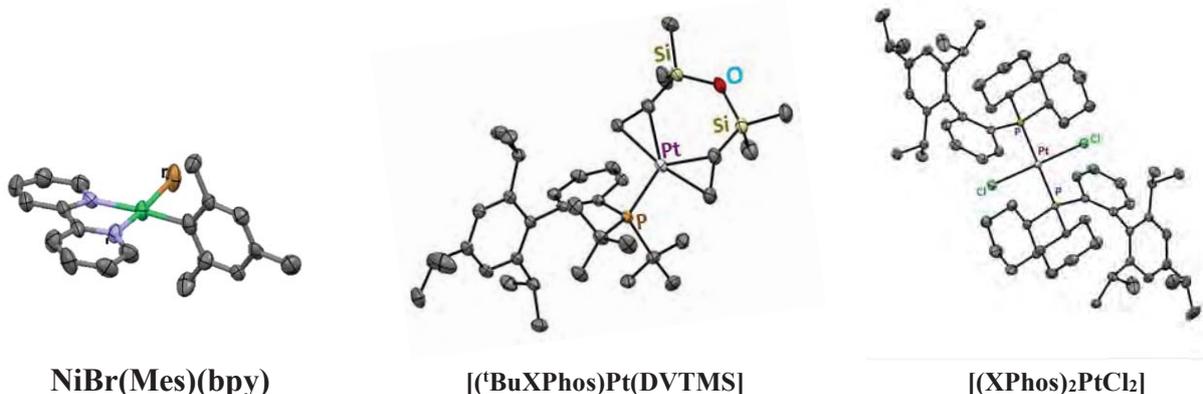
Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанский научный центр РАН, ул. Академика Арбузова, 8, 420088 Казань, Россия

Комплексы никеля и платины играют ключевую роль в реакциях получения фосфор- и кремнийорганических соединений, которые являются важными структурными блоками в органической химии, материаловедении и фармацевтике. Особое внимание уделено реакциям гидрофосфинирования и гидросилилирования, позволяющим эффективно вводить функциональные группы в органические молекулы. [1,2]

Особый интерес вызывают модификации катализатора Карстеда с использованием лигандов Бухвальда ($Ar-PR_2$), обеспечивающих повышенную активность и стабильность за счёт пространственного затруднения и усиленного донорного эффекта. В работе представлен синтез новых комплексов Pt(0) с такими лигандами, проявляющих высокую эффективность в реакциях гидросилилирования.

Не менее перспективны и каталитические системы на основе никеля. В частности, σ -комплексы никеля (например, Ni(0) или Ni(II)) демонстрируют способность активировать связи Si–H и P–H, что открывает возможности для разработки экономически выгодных альтернатив платиновым катализаторам. Их использование позволяет снижать себестоимость процессов и расширять диапазон каталитических реакций. [3,4]

Полученные результаты открывают перспективы для создания новых экологичных и высокоэффективных каталитических систем на основе недорогих металлов.



- [1] X. Zhou, Y. Li, S. Zhang *Coordination Chemistry Reviews*, 2021, 438, 213925.
[2] S. Kaneda, G. Ujaque, A. Lledós, et al. *Organometallics*, 2022, 41 (14), 1987–1998.
[3] J. Wang, H. Liu, Y. Zhao *Advanced Synthesis & Catalysis*, 2023, 365 (8), 1345–1368.
[4] Z. Gao, Y. Chen, X. Sun *Inorganic Chemistry*, 2024, 63 (5), 2678–2689.

Благодарности - Работа выполнена в рамках государственного задания ФИЦ КазНЦ РАН.

e-mail: sakhapovilyas@mail.ru

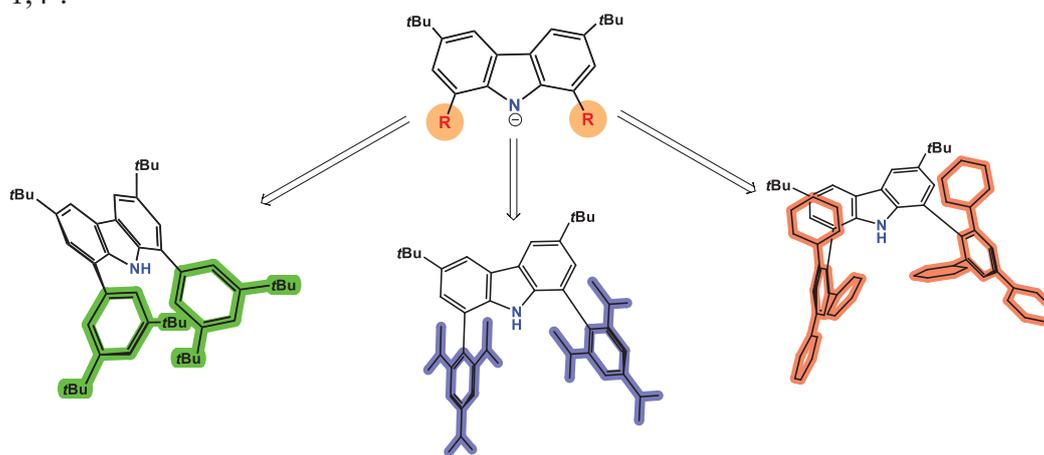
НИЗКОКООРДИНАЦИОННЫЕ КОМПЛЕКСЫ МЕТАЛЛОВ 1-2 ГРУПП В КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ДЕАРОМАТИЗАЦИИ N-СОДЕРЖАЩИХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ

А.Н. Селихов^{a,b}, М.А. Богачев,^a А.А. Трифонов^{a,b}

^aИнститут металлорганической химии им. Г.А.Разуваева Российской Академии Наук,
Нижний Новгород, Россия, 603137, Россия, г. Нижний Новгород, ул. Тропинина, д. 49

^bИнститут элементоорганических соединений им Н.А.Несмеянова Российской
Академии Наук, Москва, Россия, 119334, г. Москва, ул. Вавилова, д. 28, стр. 1

Низкокоординационные комплексы металлов s-блока представляют собой уникальные объекты в силу их высокой реакционной способности и возможности промотировать многие важные процессы. Наличие вакантных координационных сайтов дает базис для одновременной координации нескольких субстратов, тем самым понижая энергию активации для их взаимодействия. Шестичленные N-гетероарены, а также их частично восстановленные производные представляют собой важнейшие структурные билдинг-блоки в современном органическом синтезе, в том числе для создания лекарственных препаратов, алкалоидов и биологически активных веществ. В данной работе мы представляем новые суперобъемные лиганды на основе 1,8-дизамещенного карбазольного гетероцикла, идеально подходящие для стабилизации низкокоординационных комплексов металлов 1-2 групп. Разработанные на их основе гидридные комплексы кальция (а также Yb(II) для сравнения реакционной способности) позволяют осуществлять гидросилилирование пиридинов и хинолинов различными силанами со 100% 1,2-региоселективностью [1]. Однако как было далее показано, разработанный однокоординационный карбазолид лития способен катализировать присоединение силанов к пиридину и изохинолину даже в отсутствие “гидридного сайта”, при этом происходит переключение региоселективности с 1,2 на 100% 1,4-.



ЛИТЕРАТУРА

1. A. N. Selikhov, M. A. Bogachev, Yu. V. Nelyubina, G. Yu. Zhigulin, S. Yu. Ketkov, A. A. Trifonov *Inorg. Chem. Front* **2024**,11, 4336.

Благодарности - Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 23-73-10148.

e-mail: alselikhov89@yandex.ru

КОМПЛЕКСЫ АЛЮМИНИЯ С ТРИДЕНТАТНЫМИ ЛИГАНДАМИ: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В ПОЛИМЕРИЗАЦИИ С РАСКРЫТИЕМ ЦИКЛА

В. Серова^a, Б. Манкаев^{a,b}, С. Карлов^{a,b}

^aМосковский государственный университет, химический факультет, Москва, Россия

^bИнститут органической химии Российской академии наук, Москва, Россия

Исторически первой и самой важной областью применения биоразлагаемых полимеров являлась медицина. Они применяются в различных отраслях фармацевтики, медицины: как шовные материалы, штифты, для производства лекарств пролонгированного действия, систем доставки лекарств. [1, 2] Также большой интерес к биоразлагаемым полимерам был и есть сейчас в связи с экологическими проблемами. Частичная замена классических полиолефинов на биоразлагаемые полимеры, такие как полилактид, поликапролактон, поликарбонат в тех областях промышленности, где это возможно, могла бы несколько улучшить экологическую обстановку.

Основным методом получения биоразлагаемых полимеров является полимеризация с раскрытием цикла – ROP (ring opening polymerization), для проведения которой необходимо присутствие катализатора на основе металла. Основным катализатором в промышленности является бисоктаноат олова (II). Однако возможная токсичность соединений олова и низкая активность данного инициатора требуют поиска новых металлокомплексов на основе биосовместимых металлов, способных с высокой активностью катализировать ROP для получения полимеров с заданными свойствами. Большое влияние на процесс полимеризации, структуру и свойства получаемых полимеров оказывает строение комплекса и координационный полиэдр центрального атома металла. Поэтому представляется важным установление корреляции «свойства полимера» – «структура инициатора» – «строение лиганда».

Таким образом, целью данной работы являлись синтез новых комплексов алюминия, способных катализировать ROP, и исследование полимеризационной активности полученных комплексов.

Нами были разработаны методики синтеза новых тридентатных дианионных лигандов пиридинбисфенольного и аминобистиофенольного типов. На основе полученных лигандов, обладающих различным стерическим объемом, были получены комплексы алюминия. Активность комплексов алюминия исследовалась на примере гомополимеризации ϵ -капролактона, *rac*- и L-лактидов и сополимеризации ϵ -капролактона и L-лактида.

[1] V. DeStefano, S. Khan, A. Tabada, *Engineered Regeneration*, **2020**, *1*, 76-87.

[2] V. Lassalle, M.L. Ferreira, *Macromol. Biosci.*, **2007**, *7*, 767-783.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант № 20-13-00391).

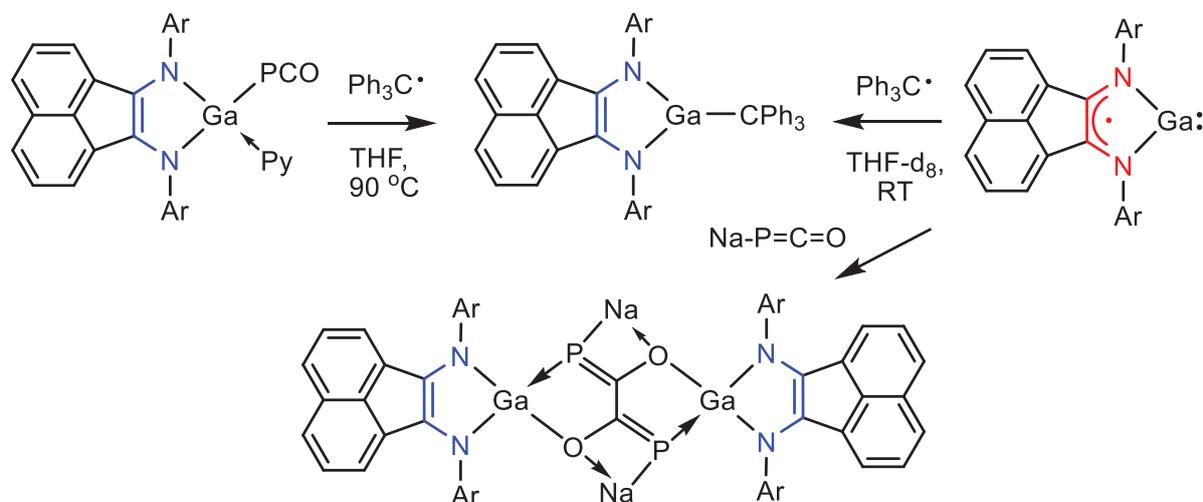
e-mail: valeriii.serova@chemistry.msu.ru, mankaev.badma@gmail.com, s.s.karlov@chemistry.msu.ru.

ФОСФАКЕТЕНЫ ГАЛЛИЯ И ГАЛЛАФОСФЕНЫ – УНИКАЛЬНЫЕ КЛАССЫ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ

А. А. Скатова, А. А. Базанов, Т. С. Копцева, Н. Л. Базякина, И. Л. Федюшкин

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

Для решения проблемы активации малых молекул и ненасыщенных соединений в последнее время все интенсивнее разрабатываются более доступные по сравнению с комплексами переходных металлов и не уступающие им в эффективности производные элементов главных подгрупп, обладающие нетривиальной реакционной способностью. Среди них – представители уникальных классов фосфорсодержащих металлокомплексов – фосфакетены, содержащие фрагмент P=C=O, а также металафосфены, в составе которых имеется двойная связь M=P. Самыми редкими и уникальными в плане реакционной способности являются фосфакетены галлия и галлафосфены [1], которые за счет наличия сильно поляризованных кратных связей способны проявлять реакционную способность, схожую с фрустрированными Льюисовскими парами. Нами получен ряд моно- и бисфосфакетенов галлия на основе пространственно-загруженных редокс-активных лигандов ряда bian (бис(имино)аценафтонов) и исследована их реакционная способность в отношении низковалентных производных галлия, тритильного радикала и др.



Полученные фосфакетены будут использованы для синтеза галлафосфенов на основе bian лигандов, а также для активации малых молекул и ненасыщенных органических и неорганических соединений.

[1] D. W. N. Wilson, J. Feld, J. M. Goicoechea, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2020**, 59, 20914; D. Wilson, W. Myers, J. M. Goicoechea, *Dalton Trans.*, **2020**, 49, 15249; J. Feld, D. W. N. Wilson, J. M. Goicoechea, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2021**, 60, 22057.

Благодарности – работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 25-13-00268).

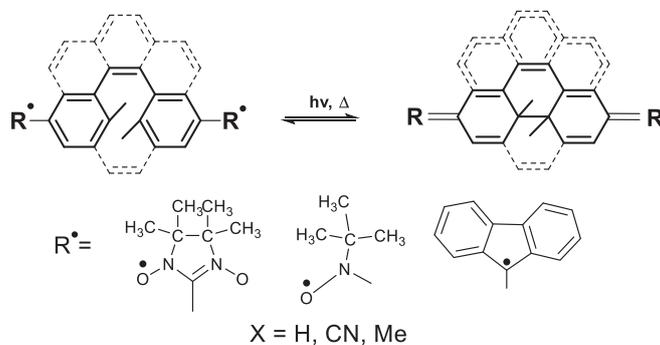
e-mail: skatova@iomc.ras.ru

ФОТОХРОМНЫЕ МОЛЕКУЛЫ КАК ОСНОВА ОРГАНИЧЕСКИХ СПИНОВЫХ ПЕРЕКЛЮЧАТЕЛЕЙ

А. Стариков^a, А. Старикова^a, М. Чегерев^a, В. Минкин^a

^aЮжный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия

Органические молекулярные магниты рассматриваются как многообещающая основа устройств молекулярной электроники и спинтроники благодаря своим уникальным характеристикам и потенциальным преимуществам перед традиционными неорганическими материалами. Присущая органическим структурам возможность настройки строения посредством химического синтеза обеспечивает точный контроль их электронных и магнитных свойств [1]. Один из подходов к разработке органических спиновых переключателей заключается в сочетании стабильных радикалов с фотоактивными соединениями [2]. Построенные таким образом молекулы способны изменять спиновое состояние в результате наведенной светом изомеризации.



Цель настоящего исследования – поиск соединений с переключаемыми спиновыми состояниями на основе производных стильбенов, дигидропиренов и [5]гелиценов, содержащих стабильные радикалы. При помощи метода теории функционала плотности (DFT) с использованием различных приближений выяснена способность рассмотренных соединений проявлять свойства органических спиновых переключателей. Проанализирована относительная устойчивость открытых и циклических изомеров в зависимости от типа остова и заместителей при атомах углерода, принимающих участие в разрыве/образовании связи, изучено влияние радикальных групп на магнитные свойства. На основании TD DFT расчётов электронных переходов предсказана возможность фотопереключения между изомерами изученных соединений [3]. Хорошее согласие результатов, полученных методами DFT и CASSCF/NEVPT2, подтвердило перспективность выбранного подхода к созданию органических молекулярных переключателей.

[1] I. Ratera, J. Veciana, *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, *41*, 303–349.

[2] M. Abe, *Chem. Rev.*, **2013**, *113*, 7011–7088.

[3] А.Г. Стариков, М.Г. Чегерев, А.А. Старикова, В.И. Минкин, *Изв. АН. Сер. хим.*, **2025**, в печати.

Благодарности - Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-23-00417, <https://rscf.ru/project/24-23-00417/>.

e-mail: agstarikov@sfned.ru

АМИДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ НЕОДИМА И ИТТРИЯ С АНСА-СВЯЗАННЫМИ БИС(АМИДИНАТНЫМИ) ЛИГАНДАМИ. СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И АКТИВНОСТЬ В КАТАЛИЗЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ РАЦ-ЛАКТИДА И ϵ - КАПРОЛАКТОНА

А.О. Толпыгин^a, А.А. Трифонов^b

^aИнститут металлоорганической химии им. Г. А. Разуваева Российской академии наук,
Россия, 603950 Нижний Новгород, ул. Тropicина, 49

^bИнститут элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова Российской
академии наук, Россия, 119991 Москва, ул. Вавилова, 28

Была получена серия бис(амидинат)амидных комплексов $[C_6H_4-1,2-\{NC(Bu^t)N(2,6-R_2C_6H_3)\}_2]LnN(SiMe_3)_2(L)$ ($Ln = Nd, R = Me, L = DME$ (**1**); $Ln = Y, R = Me, L = THF$ (**2**); $Ln = Nd, R = Pr^i, L = THF$ (**3**); $Ln = Y, R = Pr^i, L = THF$ (**4**)) [1], $[C_6H_4-1,2-\{NC(Bu^t)NC_6H_4-2-[Ph_2P(O)]\}_2]LnN(SiMe_3)_2$ ($Ln = Nd$ (**5**), Y (**6**)). Показана зависимость типа координации бис(амидинатных) лигандов (κ^3 - или κ^4 -N,N-хелатный) на ион РЗМ в зависимости от объема заместителей при атомах азота ($Me, Pr^i, 1,2-C_6H_4-P(O)Ph_2$).

Исследование реакционной способности бис(амидинат) литиевых и бис(амидинат) натриевых производных по отношению к $LnCl_2(N(SiMe_3)_2)$ ($Ln = Nd, Y$) показало, что такие реакции в зависимости от природы лигандов, металла и типа металлирующего агента могут неожиданно приводить к бис(амидинат)амидинатному комплексу $[C_6H_4-1,2-\{NC(Bu^t)N(2,6-Me_2C_6H_3)\}_2]Y((2,6-Me_2C_6H_3N)_2C(Bu^t))$ (**7**), ионным комплексам $\{\kappa^{x_1}N-[C_6H_4-1,2-\{NC(Bu^t)N-2,6-Pr^i_2C_6H_3\}_2]Ln\{\kappa^{x_2}N-[C_6H_4-1,2-\{NC(Bu^t)N-2,6-Pr^i_2C_6H_3\}_2]\}[M(DME)_3]$ ($x_1 = 3, x_2 = 2, Ln = Nd, M = Na$ (**8**); $x_1 = x_2 = 3, Ln = Y, M = Na$ (**9**); $x_1 = x_2 = 3, Ln = Y, M = Li$ (**10**)), либо хлор-амидному комплексу $\{\{\kappa^3-[C_6H_4-1,2-(NC(Bu^t)N-2,6-Pr^i_2C_6H_3)_2]\}NdCl(N(SiMe_3)_2)\}[Li(DME)_3]$ (**11**).

Исследована каталитическая активность полученных соединений в полимеризации с раскрытием цикла циклических эфиров (*рац*-лактид, ϵ -капролактон) (раствор в толуоле, комнатная температура). Комплексы **7–11** проявили невысокую активность в полимеризации *рац*-лактида и ϵ -капролактона. Комплекс иттрия **4** обеспечивает контроль над процессом полимеризации и позволяет получать образцы полимеров с близкой к расчетной M_n , которая при этом линейно возрастает с ростом соотношения $[Mon]/[Y]$. Комплексы **1–4** способны осуществлять «immortal»-полимеризацию *рац*-лактида и ϵ -капролактона в присутствии 1–5 экв. изопропилового спирта в качестве передатчика цепи. Амидные комплексы **5** и **6** обеспечивают сбережение процесса полимеризации *рац*-лактида и позволяют получать гетеротактические полимеры ($P_r = 0.72–0.86$).

[1] A. O. Tolpygin, A. V. Cherkasov, G. K. Fukin, A. A. Trifonov, *Russ Chem Bull.*, **2025**, 74, 681-695. DOI: 10.1007/s11172-025-4562-1

Благодарности - Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 24-23-00489).

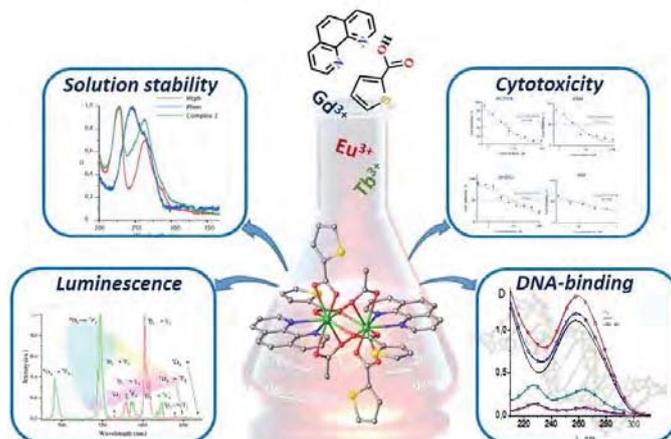
e-mail: toao2@yandex.ru, trif@iomc.ras.ru

ГОМО- И ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КАРБОКСИЛАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ЛАНТАНОИДОВ С N-ДОНОРНЫМИ ЛИГАНДАМИ: СИНТЕЗ, ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА И БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ

М. А. Уварова

Институт Общей и Неорганической химии им. Н.С.Курнакова, г. Москва, Россия

Координационные соединения редкоземельных металлов обладают уникальными оптическими свойствами, которые усиливаются при введении ароматических лигандов. Кроме того, в последние годы возрос интерес к комплексам лантаноидов с точки зрения использования их как перспективных агентов для биовизуализации. Получение соединений, которые одновременно проявляют биологическую активность и могут люминесцировать в живых системах, может позволить использовать их для терапии с возможностью мониторинга локализации вещества. В данной работе представлены синтетические подходы к получению гомо- и гетерометаллических комплексов лантаноидов с анионами карбоновых кислот и 1,10-фенантролином (Phen), и изучение их антипролиферативных, антибактериальных и оптических свойств.



Исследование биологической активности полученных соединений показало высокую биоэффективность *in vitro* против непатогенного микобактериального штамма *Mycobacterium smegmatis*, и патогенного *M. Tuberculosis*, сопоставимую с противотуберкулезными препаратами рифампицином и изониазидом. Изучение антипролиферативных свойств комплексов *in vitro* на клеточных линиях рака яичников SKOV3 и здоровых фибробластах показало высокую селективность комплексов. Показано, что комплексы взаимодействуют с ДНК посредством интеркаляции лиганного окружения. Полученные комплексы проявляют выраженные люминесцентные свойства, что позволяет рассматривать их как потенциальных агентов для биовизуализации. [1,2]

[1] M. A. Uvarova et al., *Inorganica Chimica Acta*, **2024**, 567, 122066.

[2] M. A. Uvarova et al. *New Journal of Chemistry*, **2025**, 49, 8, 3236-3247.

Благодарности - работа выполнена при финансовой поддержке РФФ Грант 24-23-00188

e-mail: yak-marin@mail.ru

БЕСКАТАЛИТИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС ОБРАЗОВАНИЯ ПОЛИЛАКТИДА

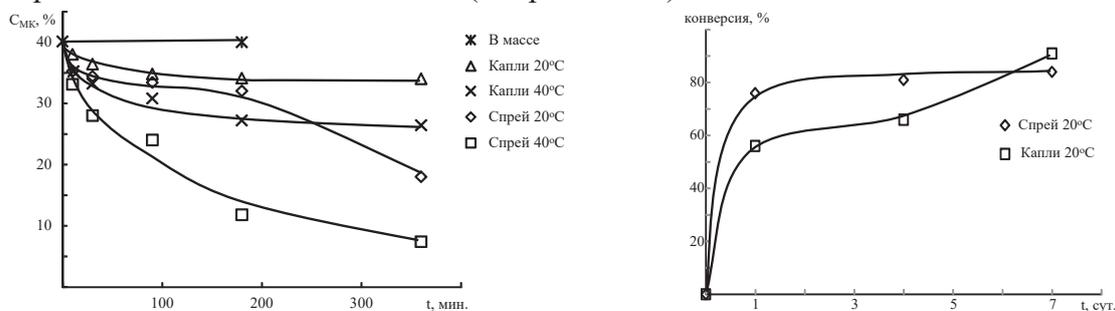
Е. Федосеева^a, В. Федосеев^b

^aННГУ им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия

^bИМХ РАН им. Г.А. Разуваева, Нижний Новгород, Россия

Применение катализаторов при синтезе полилактида может служить препятствием для его использования в некоторых сферах, например, медицине. Ранее нами установлено [1], что в спрее раствора молочной кислоты (МК) поликонденсация протекает без катализатора и без нагрева. Представленные в [2] кинетические зависимости отражают суперпозицию двух одновременно протекающих процессов – испарения растворителя и поликонденсации МК. Была выявлена размерная зависимость: рост скорости контракции капель спрея с уменьшением размера капель. Представляло интерес определить кинетику расходования МК и подтвердить значимость размерных характеристик спрея. Для этого анализировали убыль концентрации МК со временем выдержки осажденных на стеклянные подложки спреев ($C_{МК}^{исходная}=40$ мас.%). Условия экспериментов: параллельное отслеживание двух видов дисперсий, отличающихся средним размером капель, температура – 20, 40°C, атмосферное давление, отсутствие катализатора, продолжительность выдержки – от 10 минут до 7 суток. Различие в диаметрах капель дисперсий составляло ~25 раз: средний размер капель спрея – 0.2 мм, капли крупнодисперсных образцов ~0,5 см.

Показано, что поликонденсация в больших объемах раствора не происходит – концентрация МК остается на исходном уровне. С наибольшей скоростью МК во всех вариантах расходует в первые часы реакции. Через 6 часов выдержки в спрее конверсия достигает 55% в комнатных условиях и 82% при 40°C. Для грубых дисперсий: 15 и 34% соответственно (см. рис. слева).



Более длительной выдержке подвергали дисперсии только при комнатной температуре. Её увеличение до 7 суток увеличила конверсию МК, которая для спрея достигла 84%, а для крупных капель 91% (см. рис. справа). Ускорение поликонденсации в изначально грубых дисперсиях объясняется образованием вторичного спрея: через некоторое время вокруг крупных капель наблюдалось появление ореола капель сателлитов. Диаметр их на порядок меньше среднего диаметра капель спрея, а количество велико – более 100 на одну исходную каплю. Таким образом, продемонстрирован кинетический размерный эффект для реакции поликонденсации в дисперсиях раствора МК: чем меньше диаметр капель, тем быстрее идет реакция. Небольшое повышение температуры (до 40°C) способствует заметному ускорению реакции.

[1] В. Федосеев, Т. Ковылина, Е. Федосеева, *Высокомолекулярные соединения, Б*, **2024**, 66(1), 59-64.

[2] V. Fedoseev, E. Fedoseeva, *J. Eng. Phys. Thermophys.*, **2023**, 96(5), 1196-1204.

МАГНИТНО-ПЕРЕКЛЮЧАЕМЫЕ ИОННЫЕ КОМПЛЕКСЫ ЖЕЛЕЗА(III) И КОБАЛЬТА(III) С РЕДОКС-АКТИВНЫМИ ДИОКСОЛЕНАМИ

М.Г. Чегерев^a, А.А. Старикова^a, О.П. Демидов^b, П.Н. Васильев^c, Н.Н. Ефимов^c,
А.В. Пискунов^d

^a Научно-исследовательский институт физической и органической химии Южного федерального университета, Ростов-на-Дону, Россия

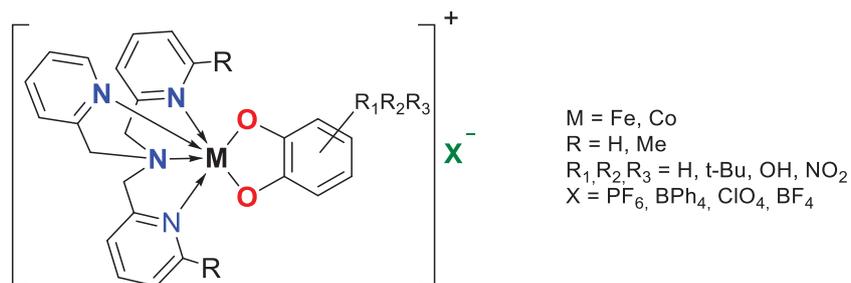
^b Северо-Кавказский федеральный университет, Ставрополь, Россия

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

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

Направленный дизайн новых парамагнитных соединений переходных металлов, способных послужить основой устройств молекулярной электроники и спинтроники, а также компонентов высокопроизводительных вычислительных устройств, является актуальным вызовом для химии и материаловедения.

В представленной работе получены и детально изучены серии ионных диоксоленовых комплексов железа и кобальта, содержащих ди-, три- и тетра-замещённые диоксоленовые лиганды и тетрадентатные производные трис(2-пиридилметил)амин [1–4]. На примере комплексов железа с 3,6-ди-*трет*-бутил-пирокатехином показано, что варьирование природы внешнесферного противоиона (PF₆, BPh₄, ClO₄, BF₄) сопровождается кардинальным изменением магнитного поведения рассматриваемых соединений – от отсутствия бистабильности, до спин-кроссовера (СКО) и валентной таутомерии (ВТ). Замена центрального иона на кобальт позволяет получить системы, демонстрирующие как медленную релаксацию намагниченности (SMM), так и ВТ. Посредством варьирования заместителей в диоксоленовом лиганде получен комплекс железа, проявляющий двойственное магнитное поведение – СКО и SMM.



[1] M. Cherev, O. Demidov, P. Vasilyev, N. Efimov, S. Kubrin, A. Starikov, V. Vlasenko, A. Piskunov, S. Shapovalova, A. Guda, Y. Rusalev, A. Soldatov. *Dalton Trans.*, **2022**, 51, 10909-10919.

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

[3] J.T. Janetzki, M.G. Cherev, 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, 15719-15735.

[4] M.G. Cherev, O.P. Demidov, S.P. Kubrin, P.N. Vasiliev, N.N. Efimov, L-T. Yue, A.V. Piskunov, M.V. Arsenyev, A.A. Starikova, *Dalton Trans.*, **2025**, 54, 7434-7448.

Благодарности - Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда в Южном федеральном университете (грант № 24-73-00181, <https://rscf.ru/project/24-73-00181/>).

e-mail: mcherev@sfedu.ru

***o*-СЕМИХИНОНОВЫЕ МЕТАЛЛОМАКРОЦИКЛЫ: ОТ ДИСКРЕТНОЙ КЛЕТКИ К КООРДИНАЦИОННОМУ ПОЛИМЕРУ**

А. Черкасова^a

^aИнститут металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН,
Нижний Новгород, Россия

В данной работе были синтезированы комплексы, которые являются первыми примерами металлоорганических клеток (МОК), собранных с использованием хелатных лигандов, потенциально способных к внутримолекулярным окислительно-восстановительным изомерным превращениям. Топология «открытой клетки» в таких соединениях позволяет последним инкапсулировать различные молекулы растворителя в качестве гостевых лигандов (диэтиловый эфир, ТГФ, диоксан) [1].

Полученные соединения демонстрируют не только гибкость координационного каркаса в «подстраивании» под размер молекулы-гостя, но также способность изменять свою конформацию без нарушения целостности металломакроцикла.

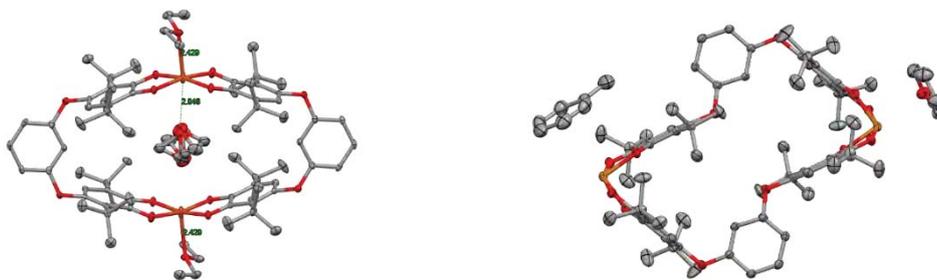


Рис. 1. Молекулярные структуры циклических комплексов никеля (слева) и теллура (справа), полученных на основе ди-*o*-хинона Q₂Res, содержащего резорцин в качестве спейсера.

Полученные комплексы проявляют хорошую координационную способность, что позволяет создавать на их основе 1D(2D)-структуры, содержащие МОК, что может быть интересным для синтеза соединений, обладающих абсорбционными свойствами.

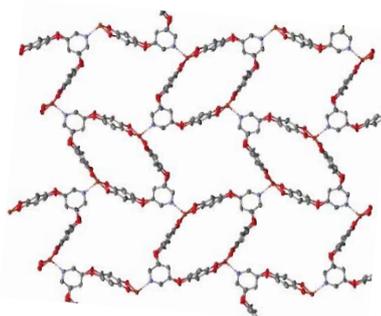


Рис. 2. Молекулярная структура 2D-полимера меди(II), полученного на основе ди-*o*-хинона, содержащего в качестве спейсера 3,5-диоксипиридин.

[1] A.V. Cherkasova, A.V. Cherkasov, K.A. Martyanov, A.S. Bogomyakov, V.N. Khrustalev, A.A. Kissel, K.A. Kozhanov, V.A. Kuropatov and V.K. Cherkasov, *Dalton Trans.*, **2023**, 52, 15107.

NEW CHIRAL COORDINATION CAGES BASED ON SULFONYLCALIX[4]ARENE 3D-METAL CLUSTERS AND ENANTIOPURE POLYTOPIC CARBOXYLATE LINKERS

Shutilov I.D.^{a,b}, Ovsyannikov A.S.^{a,b}, Solovieva S.E.^{a,b}, Antipin I.S.^{a,b}

^a Kazan Federal University, Kremlinovskaya st. 18, Kazan, 420008, Russia

^b Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry, FRC Kazan Scientific Center, Russian Academy of Sciences, Arbuzov st. 8, Kazan, 420088, Russia

Molecular coordination cages (or containers) based on sulfonylcalix[4]arene supported 3d metals clusters present attractive metallo-supramolecular materials, which binding properties towards different guest molecules can be tuned up by varying the geometry and nature of organic polytopic carboxylic linkers[1]. The functional derivatives of 5-hydroxyisophthalic acid are suitable linkers for the formation of coordination cages with controlled molecular recognition ability. [2-3].

In this work, the approach for targeted preparation of pocket-like, square-like and octahedral chiral coordination cages using combination of sulfonylcalix[4]arene-supported 3d metal clusters with enantiopure ditopic and tritopic carboxylates bearing the anchored R-/S-methylbenzylamine and L-proline fragments; was proposed and successfully implemented (Fig. 1). The structure of obtained supramolecular metal-organic assemblies was characterized by physical methods including X-ray diffraction of single crystals and powder, mass-spectrometry, SAXS-, IR-spectroscopies, TGA and EA. The preliminary studies showed the obtained cages able to exhibit the recognition of chiral guest molecules in solution and in solid phase.

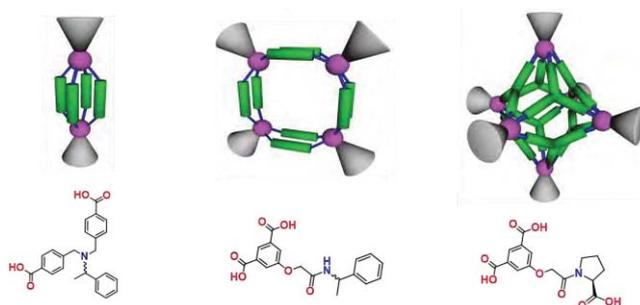


Figure 1. New supramolecular nanocontainers (cages) based on combination of sulfonylcalix[4]arene supported 3d metals clusters and enantiomerically pure acid with tunable molecular recognition ability.

References

- [1]- Joseph G., Bryne T., Carole A., Morrison, Jason B., *Angew. Chem. Int. Ed.* 2024.
- [2]- Antipin I., Alfimov M., Arslanov V., Burilov V., Vatsadze S., Voloshin Y., *Russ Chem Rev* 2021. 90.
- [3]- Khariushin I., Bulach V., Solovieva S., Antipin I., Ovsyannikov A., Ferlay S. *Coord. Chem. Rev.*, 2024, 513.

Acknowledgements -

e-mail: iliyashutilov308@gmail.com

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

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА, ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАРБОКСИЛАТНО-МОСТИКОВЫХ КОМПЛЕКСОВ ПЛАТИНЫ И ПАЛЛАДИЯ

И.А. Якушев^a, М.В. Панина^{a,b}, Е.А. Сосунов^{a,b}

^a Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

^b Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

Комплексы металлов платиновой группы в настоящее время широко применяются в гомогенном катализе в виде координационных соединений, и как предшественники нанесенных катализаторов, причем в ряде случаев показано, что биметаллические карбоксилатно-мостиковые соединения общего вида $[M_1M_2(OOCMe)_4]$ (где M_1 – атом благородного металла, а M_2 – дополнительного) обладают совокупностью свойств, обеспечивающих их превосходство над монометаллическими катализаторами или смесями солей [1]. В связи с этим, актуальной задачей является как разработка подходов к синтезу биметаллических систем, так и исследование их химических свойств, в том числе с целью управления соотношением металлов в составе комплексов. В настоящей работе продемонстрированы возможности получения карбоксилатных соединений Pd(II) (Рис. 1), Pt(II) (Рис. 2) с переходными, постпереходными, непереходными металлами, и предложен новый метод [2] получения моноядерных соединений платины, способных быть «строительными блоками» (Рис. 3) в синтезе полиядерных комплексов.

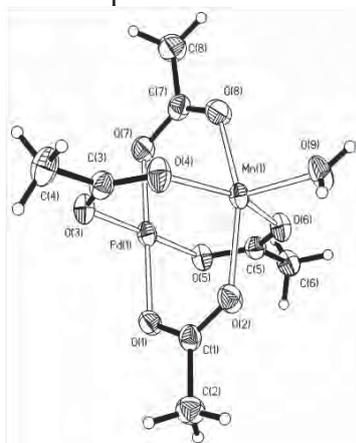


Рис. 1. $[PdMn(OOCMe)_4]$

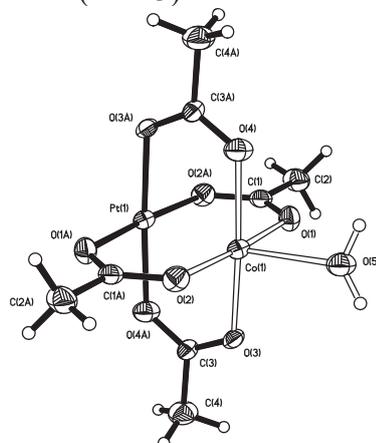


Рис. 2. $[PtCo(OOCMe)_4]$

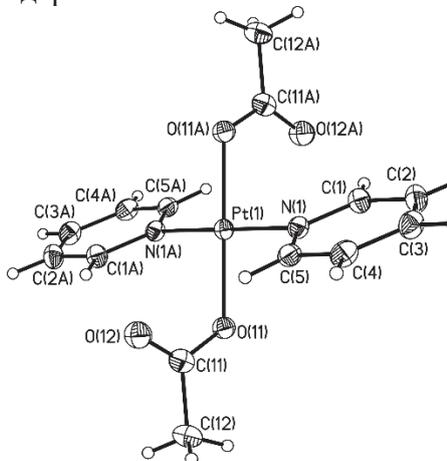


Рис. 3 $[PtPy_2(OOCMe)_2]$

[1] Igor P. Stolarov, Ilya A. Yakushev, Pavel V. Dorovatovskii, Yan V. Zubavichus, Victor N. Khrustalev, Michael N. Vargaftik, *Mend. Commun.*, **2018**, 2, 200-201.

[2] Maria V. Panina, Nadezhda K. Ogarkova, Pavel V. Dorovatovskii, Olesya V. Sulimova, Egor A. Sosunov, Natalia V. Cherkashina, Julia E. Makarevich, Mger A. Navasardyan, Anna S. Popova, Ilya A. Yakushev, *Mend. Commun.*, **2024**, 6, 808-811.

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

e-mail: ilya.yakushev@igic.ras.ru, maaria381@gmail.com, boulderax159@gmail.com

ДОКЛАДЫ
МОЛОДЁЖНОЙ СЕССИИ

КАРКАСНЫЕ МЕДЬМЕТИЛСИЛСЕСКВИОКСАНЫ: УНИКАЛЬНЫЕ СТРУКТУРЫ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

И. Артеев^{a, b}, А. Биляченко^{a, b}

^aИНЭОС РАН, г. Москва, Россия

^bРУДН, г. Москва, Россия

Каркасные металлоорганосилсесквиоксаны (КМОС) — крупный класс (поли)ядерных координационных соединений с силсесквиоксановыми лигандами вида $(\text{RSiO}_2)_n$. Данным соединениям свойственно большое разнообразие молекулярных архитектур и свойств. Наиболее изучены фенилобрамленные КМОС, для которых детально исследована каталитическая активность в реакциях окисления насыщенных углеводородов [1]. Представляющие значительный интерес метилзамещенные КМОС остаются значительно менее изученными, в частности, в литературе нет сведений о метилзамещенных КМОС с дифосфиновыми лигандами.

В данной работе представлены результаты изучения реакции самосборки метилзамещенных КМОС в присутствии различных щелочей, четвертичных аммониевых солей и дифосфиновых лигандов. Был получен ряд уникальных структур. Так, проведение реакции самосборки с CsOH_{aq} позволило выделить координационный полимер **4**, в котором в качестве линкеров выступают объёмные ионы цезия.

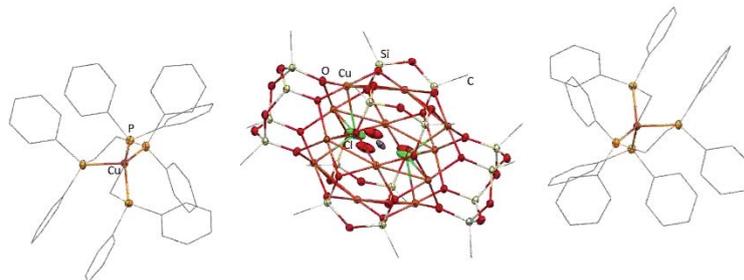


Рисунок 1. Молекулярная структура соединения **5**.

Комплексообразование с dprp привело к соединению **5**. Данное соединение характеризуется $\text{Si}_{16}\text{Cu}_{12}$ -каркасом уникального структурного типа «батискафа» (Рис. 1). Его интересной особенностью является инкапсулирование в его внутреннюю полость анионов различного типа. Формирование «батискафа» наблюдалось и при реакции с иными дифосфиновыми лигандами, а также четвертичными аммониевыми соединениями.

Для соединений **4** и **5** была исследована каталитическая активность в реакциях гомогенного окисления алканов и пероксидом водорода.

[1] М.М. Levitsky, A.N. Bilyachenko, G.B. Shul'pin. *J. Organomet. Chem.*, **2017**, 849–850, 201–218

Благодарности — работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 22-13-00250

e-mail: vanya14v38@gmail.com, xeloff@gmail.com

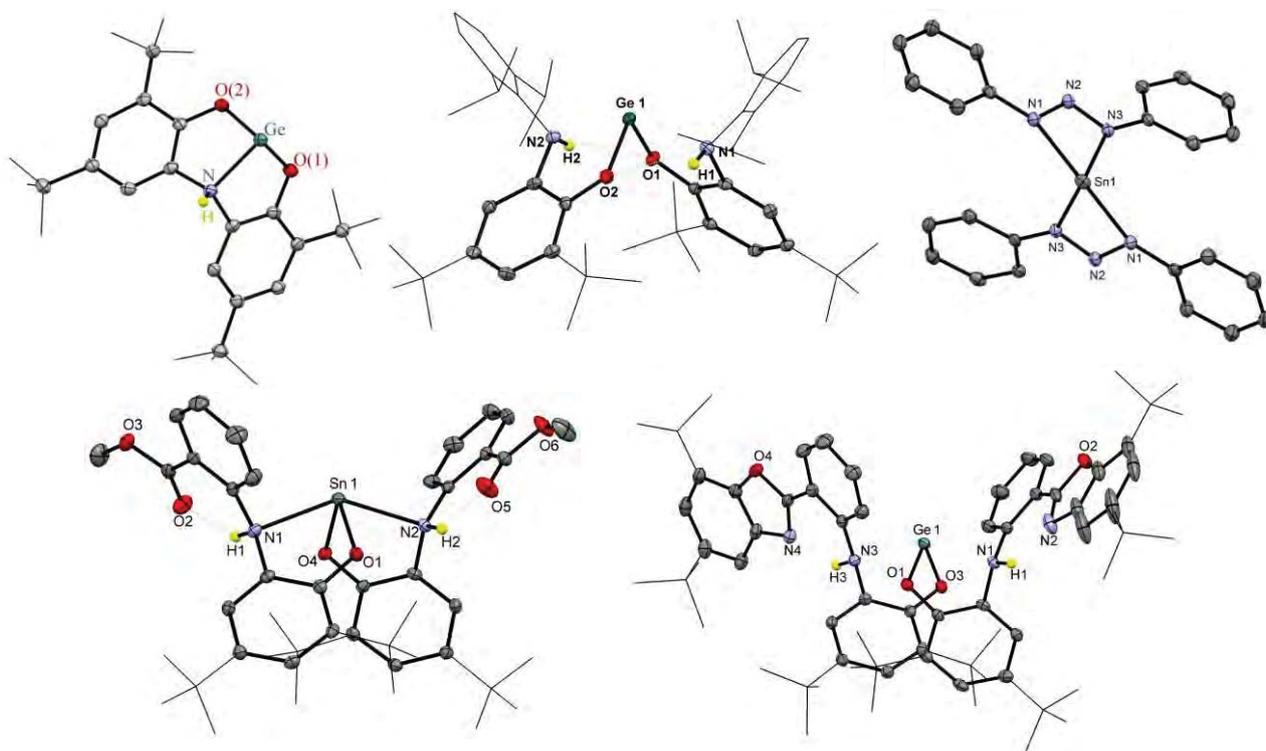
ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ И КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ТЕТРИЛЕНОВ, СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ ЛИГАНДАМИ С ДОПОЛНИТЕЛЬНЫМИ ДОНОРНЫМИ ЦЕНТРАМИ

Климашевская А.В.^а, Арсеньева К.В.^а, Пискунов А.В.^а

^а *Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук,
ул. Тropicина, 49, Нижний Новгород, 603950, Россия*

В последние десятилетия большое внимание уделяется тяжелым аналогам карбена (тетриленам), а именно силиленам, гермиленам, станниленам и плюмбиленам, которые приобрели статус важных синтетических промежуточных продуктов в различных органических процессах, что дало повод для большого количества исследований. Низковалентные соединения германия и олова благодаря электронному окружению и из-за их амбифильного поведения по Льюису, способны выступать ценными каталитическими частицами в таких процессах как полимеризация лактида, реакции цианосилилирования или гидроборирования карбонильных соединений. Присутствие неподеленной электронной пары и вакантной р-орбитали, обеспечивает реакционную способность, подобную переходному металлу, такую как реакции окислительного присоединения.

Настоящая работа посвящена синтезу, особенностям строения и изучению каталитической активности в реакциях гидроборирования бензальдегидов, тяжелых аналогов карбена на основе лигандов, способных к дополнительному хелатированию металлоцентра.



Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 24-73-00085
e-mail: klimash@iomc.ras.ru, kselenia22@gmail.com, pial@iomc.ras.ru

КАРБОНИЛЬНЫЕ КОМПЛЕКСЫ МАРГАНЦА(I) В РЕАКЦИЯХ ПЕРЕНОСА ГИДРИД-ИОНА

С. Коваленко^a, Е. Осипова^a, Е. Гуляева^a, Д. Валяев^b,
О. Филиппов^a, Н. Белкова^a, Е. Шубина^a

^aИнститут элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова, Москва, Россия

^bLaboratory of Coordination Chemistry of CNRS, Toulouse, France

Одной из важных задач современной металлоорганической химии является поиск эффективных альтернатив комплексам благородных металлов на основе более распространенных и менее токсичных 3d-металлов. Исследования последних лет показывают, что перспективным кандидатом на эту роль являются карбонильные комплексы марганца(I), зарекомендовавшие себя в широком спектре реакций, таких как гидрирование, дегидрирование, дегидросочетание и гидрофункционализация [1].

Поскольку подобные превращения включают перенос ионов водорода (протона и/или гидрид-иона), важнейшими каталитически активными частицами являются гидридные комплексы, систематическое исследование которых позволит целенаправленно создавать эффективные системы.

В докладе будет представлена реакционная способность карбонилсодержащих гидридных комплексов марганца(I) с лигандами различной донорности и дентатности. Спектральные и квантово-химические методы позволили установить механизмы переноса гидрид-иона, строение промежуточных комплексов, а также рассчитать термодинамические и кинетические параметры, в результате чего была представлена количественная шкала гидридности [2, 3].

Было показано, что формально простой разрыв связи Mn-H зачастую происходит более сложным путем. Так, в случае гидридных комплексов с би- и тридентатными лигандами при низкой температуре (160-230 К) были обнаружены более реакционноспособные нековалентно связанные аддукты с отличной от исходных гидридных комплексов геометрией (Рисунок 1) [3, 4].

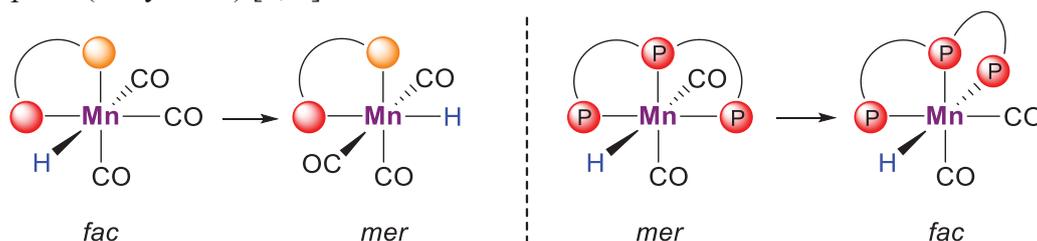


Рисунок 1. Изомеризация при переносе гидрид-иона.

[1] E. Gulyaeva, E. Osipova, R. Buhaibeh, Y. Canac, J.-B. Sortais, D. Valyaev, *Coord. Chem. Rev.*, **2022**, 458, 214421.

[2] E. Osipova, S. Kovalenko, E. Gulyaeva, N. Kireev, A. Pavlov, O. Filippov, A. Danshina, D. Valyaev, Y. Canac, E. Shubina, N. Belkova, *Molecules*, **2023**, 28, 3368.

[3] S. Kovalenko, E. Gulyaeva, E. Osipova, O. Filippov, A. Danshina, L. Vendier, N. Kireev, I. Godovikov, Y. Canac, D. Valyaev, N. Belkova, E. Shubina, *Dalton Trans.*, **2025**, 54, 122-132.

[4] E. Osipova, E. Gulyaeva, N. Kireev, S. Kovalenko, C. Bijani, Y. Canac, D. Valyaev, O. Filippov, N. Belkova, E. Shubina, *Chem. Commun.*, **2022**, 58, 5017–5020.

Благодарности - Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект № 24-13-00283.

e-mail: kovalenko2000as@gmail.com, h-bond@ineos.ac.ru, nataliabelk@ineos.ac.ru, shu@ineos.ac.ru

ГТЕРОБИМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КОМПЛЕКСЫ ЩЕЛОЧНЫХ И ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ КАК КАТАЛИЗАТОРЫ СТЕРЕОСЕЛЕКТИВНОЙ МИГРАЦИИ ДВОЙНОЙ СВЯЗИ

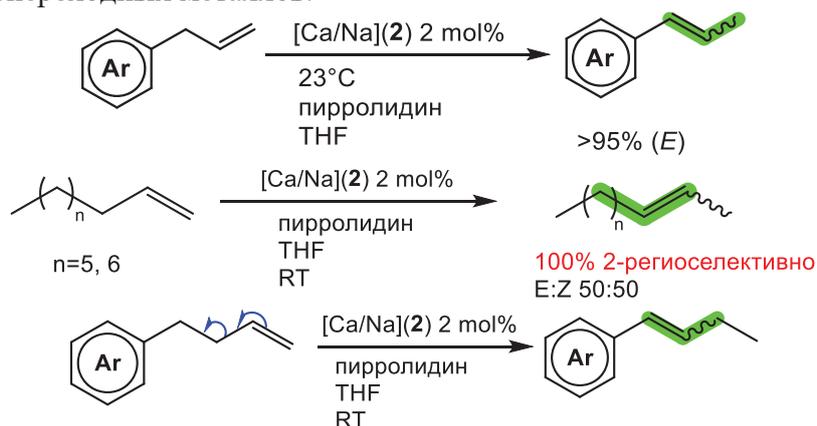
И.В. Кошелев^a, А.Н. Селихов^a, А.А. Трифонов^{a,b}

^aИнститут металлорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской Академии Наук,
Нижний Новгород, Россия

^bИнститут элементоорганических соединений им А.Н. Несмеянова Российской
Академии Наук, Москва, Россия

Алкены являются распространёнными строительными блоками в современном органическом синтезе, в том числе в многостадийном синтезе сложных природных молекул и важнейшим сырьём для химической технологии. В данной работе была получена серия гетеробиметаллических *ate*-комплексов кальция и бария с бензгидрильным анионом: $\{[(p\text{-tBuC}_6\text{H}_4)_2\text{CH}]_3\text{Ca}\}\text{K}$ (1), $\{[(p\text{-tBuC}_6\text{H}_4)_2\text{CH}]_3\text{Ca}\}\text{Na}$ (2), $\{[(p\text{-tBuC}_6\text{H}_4)_2\text{CH}]_3\text{Ca}\}\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})_3$ (3), $\{[(p\text{-tBuC}_6\text{H}_4)_2\text{CH}]_3\text{Ba}\}\text{K}(\text{Et}_2\text{O})_2$ (4) и $\{[(p\text{-tBuC}_6\text{H}_4)_2\text{CH}]_3\text{Ba}\}\text{Li}(\text{THF})_2(\text{TMEDA})$ (5). Синтезированы путём металлирования 4,4'-дитрет-бутилдифенилметана и структурно охарактеризованы бензгидрильные производные щелочных металлов $\text{A}[(p\text{-tBuC}_6\text{H}_4)_2\text{CH}]$ ($\text{A}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}$), используемые в синтезе биметаллических комплексов.

Проведён скрининг каталитической активности полученных комплексов, в ходе которого установлено, что более высокую каталитическую активность в реакциях изомеризации терминальных олефинов демонстрируют именно биметаллические *ate*-комплексы. Опираясь на предыдущие исследования [1], разработана эффективная каталитическая система на основе комплекса 2 для *E*-стереоселективной изомеризации аллил- и гомоаллилбензолов: реакция протекает с близким к количественному выходом, при этом достигается высокий избыток *E*-изомера (>95%). Также, впервые осуществлена региоселективная изомеризация α -олефинов с использованием комплексов неперегородных металлов.



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

Благодарности - Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант №23-73-10148).

e-mail: kiv.type@yandex.ru

СИНТЕТИЧЕСКИЕ ПУТИ НАПРАВЛЕННОГО ПОВЫШЕНИЯ АНТИПРОЛИФЕРАТИВНОЙ АКТИВНОСТИ КАРБОКСИЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ МЕДИ(II) И КОБАЛЬТА(II)

К.А. Кошенкова, И.А. Луценко, И.Л. Еременко

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

Сегодня одной из острых проблем человечества является лекарственная устойчивость – недейственные схемы лечения влияют на появление резистентности к препаратам; большинство из которых наблюдается во всех областях онкологии и инфекционных заболеваний. Открытие в 1969 году цисплатина и последующих платиносодержащих аналогов, а также одобренный FDA в 2021 году препарат рутения BOLD100 показывают перспективность исследований координационных соединений металлов как потенциальных противоопухолевых агентов [1-4]. Одно из направлений современной бионеорганической химии заключается в поиске новых цитотоксических соединений на основе биогенных металлов (например, меди и кобальта), которые должны обладать потенциально меньшей токсичностью.

Цель данного исследования заключалась в разработке способов получения гомо- и гетерометаллических карбоксилатных комплексов меди(II) и кобальта(II) с олигопиридинами (1,10-фенантролин (1,10-phen), 1,7-фенантролин (1,7-phen), 5-нитро-1,10-фенантролин (nphen), неocupроин (неос)), определение структуры методом РСА, физико-химических свойств и антипролиферативной активности.

По данным РСА полученные мононуклеарные комплексы могут быть разделены на три группы: моно- $[M(An)_2L(H_2O)_x]$ ($M = Cu, Co$; $L = 1,10\text{-phen, неос, nphen}$; $x=0,1$), би- $[Cu_2(An)_4L_2]$ ($L = 1,7\text{-phen, nphen, bpy, 1,10-phen}$) и трехъядерные $[Co_3(An)_6L_2]$ ($L = phen, неос$); $An =$ анионы 2-/3-фуран (2fur/3fur), 5-нитро-2-фуран (nfur), 2-тиофен (thp), 2-пиррол (pir), 2-индол (ind) карбоновых кислот.

В реакции «one pot» между пивалатом меди(II) / кобальта(II), пивалатом лития и 1,10-phen были получены четырехъядерные гетерометаллические комплексы состава $[M_2Li_2(piv)_6phen_2]$ ($M = Cu, Co$). Чистота соединений подтверждена рентгенофазовым и элементным анализами, стабильность в растворах ДМСО и 0.9% NaCl оценивали УФ-спектроскопией.

Комплексы были исследованы *in vitro* на антипролиферативную активность в отношении клеточных линий: НСТ116 (рак кишечника), А549 (рак легкого), SKBR3 (рак молочной железы), SKOV3 (рак яичников), а также неопухолевой линии HDF (дермальные фибробласты) в качестве контроля. Наиболее чувствительной к действию комплексов оказалась линия НТС116 (рак толстого кишечника). Одним из наиболее перспективных комплексов оказался моноядерный комплекс $[Co(2fur)_2неос]$, для которого IC_{50} составил **0.02 μ М**, а индекс селективности – **1883**. Также было показано, что комплексообразователь и анионный фрагмент в большей степени влияет на токсичность и растворимость полученных соединений – наиболее перспективными являются комплексы кобальта(II) на основе фуран- и тиофенкарбоновых кислот.

[1] F. Bray, M. Laversanne, H. Sung et al. *CA Cancer J Clin.*, **2024**, 74, 229.

[2] К.А. Кoshenskova, D.E. Baravikov, Y.V. Nelyubina et al. *Russ. J. Coord. Chem.*, **2023**, 49, 660.

[3] К.А. Кoshenskova, D.E. Baravikov, L.A. Kayukova et al. *Polyhedron*, **2024**, 251, 116852.

[4] Е. А. Самойленко, К. А. Кошенкова, О. В. Селицкая и др. *Изв. АН. Сер. хим.*, **2025**, 74, 1847.

Благодарности - Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 22-13-00175-П.

e-mail: ksenia-18.11.99@mail.ru

НОВЫЙ ОДНОСТАДИЙНЫЙ ПОДХОД К СИНТЕЗУ ДИКРЕМНИЙЗАМЕЩЕННЫХ НОРБОРНЕНОВ НА ОСНОВЕ РЕАКЦИИ БИССИЛИЛИРОВАНИЯ НОРБОРНАДИЕНА-2,5

П.П. Лежнин^a, М.В. Бермешев^{a,b}, К.В. Зайцев^a

^a Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия

^b Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, Москва, Россия

Одной из ключевых проблем на пути к получению новых кремнийзамещенных полинорборненов – перспективных материалов для мембранного разделения, обладающих высокой проницаемостью по широкому кругу газов, является синтез соответствующих кремнийсодержащих норборненовых мономеров. Традиционные методы синтеза подобных соединений, включающие в себя реакции Дильса-Альдера (Схема 1а) и [2+2+2]-циклоприсоединения (Схема 1б), хотя и протекают с хорошими выходами и за умеренные промежутки времени, однако являются многостадийными и требуют использования дорогостоящих винилхлорсиланов и неудобных в обращении реактивов Гриньяра [1,2]. Предложенный же недавно одностадийный подход к синтезу норборненов с кремнийорганическими заместителями на основе реакции гидросилилирования норборнадиена-2,5 (Схема 1в) не позволяет получать дизамещенные продукты [3].

Мы предлагаем новый одностадийный путь синтеза производных норборнена с двумя атомами кремния в заместителях, основанный на реакции бисприсоединения дисиланов различного строения к норборнадиену-2,5 (Схема 1г). В результате систематических исследований оптимизированы условия синтеза по ряду ключевых параметров, в реакцию вовлечен широкий круг элементоорганических соединений.

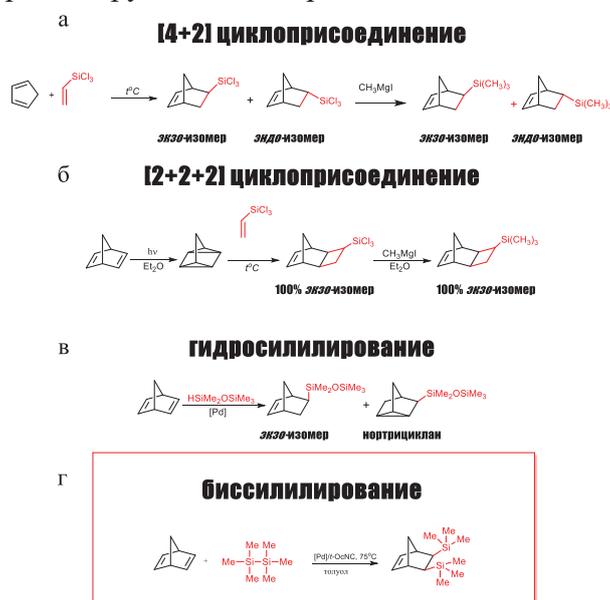


Схема 1. Методы получения дикремнийзамещенных норборненов.

[1] P. P. Chapala et al, *Macromolecules*, vol. 48, no. 22, pp. 8055–8061, **Nov. 2015**, doi: 10.1021/acs.macromol.5b02087

[2] M. Bermeshev et al, *Silicon*, vol. 7, no. 2, pp. 117–126, **2015**.

[3] M. A. Guseva et al, *J Memb Sci*, vol. 638, no. 119656, **Nov. 2021**, doi: 10.1016/j.memsci.2021.119656

Благодарности - Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант РНФ № 25-13-00478).

e-mail: lezhnin.petr@ips.ac.ru, bmv.ips.ac.ru

ВЛИЯНИЕ ДИАМАГНИТНОГО РАЗБАВИТЕЛЯ НА МОЛЕКУЛЯРНЫЙ МАГНЕТИЗМ ЗАМЕЩЕННЫХ МАЛОНАТОВ КОБАЛЬТА(II)

А.К. Матюхина, Е.Н. Зорина-Тихонова, Н.Н. Ефимов, М.А. Кискин, И.Л. Еременко

^a *Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова
Российской академии наук, Москва, Россия*

Координационные соединения, обладающие свойством молекулярного магнетизма, имеют значительные перспективы для проектирования платформ квантовых вычислений и сверхплотного хранения информации из-за наличия барьера, предотвращающего переориентацию намагниченности [1].

Одной из проблем, нарушающих способность комплексов сохранять намагниченность, являются антиферромагнитные обменные взаимодействия между ионами парамагнитных металлов. Они могут значительно уменьшать общую анизотропию системы и гасить медленную магнитную релаксацию [2]. Введение диамагнитного гетерометалла в структуру комплекса – один из способов подавления нежелательных обменных эффектов путем разделения парамагнитных металлоцентров [3,4].

В данной работе рассмотрена серия комплексов с анионами замещенных малоновых кислот и диамагнитными катионами различной природы (Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Ca^{2+} , Zn^{2+}). Показано, что радиус гетерометалла оказывает влияние не только на упаковку комплекса, но и на локальную магнитную анизотропию иона Co^{2+} путем искажения его координационной сферы, что отражается на магнитных параметрах.

Например, в комплексе $\{[\text{Co}_4\text{Rb}_8(\text{Me}_2\text{mal})_8(\text{H}_2\text{O})_8]\cdot 5\text{H}_2\text{O}\}_n$ (где $\text{Me}_2\text{mal}^{2-}$ – дианионы диметилмалоновой кислоты) ионы Co^{2+} находятся в псевдо-тетраэдрическом окружении и обладают легкоплоскостным типом анизотропии. Медленная магнитная релаксация проходит по комбинации механизмов Рамана и квантового туннелирования. Замена диамагнитного металла на Cs приводит к формированию комплекса $\{[\text{CoCs}_2(\text{Me}_2\text{mal})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$, где ионы Co^{2+} имеют аналогичный полиэдр, но анизотропия соответствует легкоосевой, что позволяет реализоваться релаксации по механизму Орбаха.

Квантово-химические *ab initio* расчеты электронной структуры ионов Co^{2+} во всей серии комплексов, подтвержденные экспериментальными данными, показали наличие зависимостей между строением соединений и механизмами медленной магнитной релаксации.

[1] C.E. Jackson, I.P. Moseley, R. Martinez, S. Sung, J.M. Zadrozny, *Chem. Soc. Rev.*, **2021**, 50, 6684.

[2] T.V. Astaf'eva, S.A. Nikolaevskii, E.N. Egorov, S.N. Melnikov, D.S. Yambulatov, A.K. Matiukhina, M.E. Nikiforova, M.A. Shmelev, A.V. Kolchin, N.N. Efimov, S.L. Veber, A.S. Bogomyakov, E.N. Zorina-Tikhonova, I.L. Eremenko, M.A. Kiskin, *Crystals*, **2024**, 14, 76.

[3] A.K. Matiukhina, E.N. Zorina-Tikhonova, D.O. Blinou, R.D. Svetogorov, P.N. Vasilyev, N.N. Efimov, M.A. Kiskin, I.L. Eremenko, *J. Magn. Magn. Mater.*, **2025**, 614, 172650.

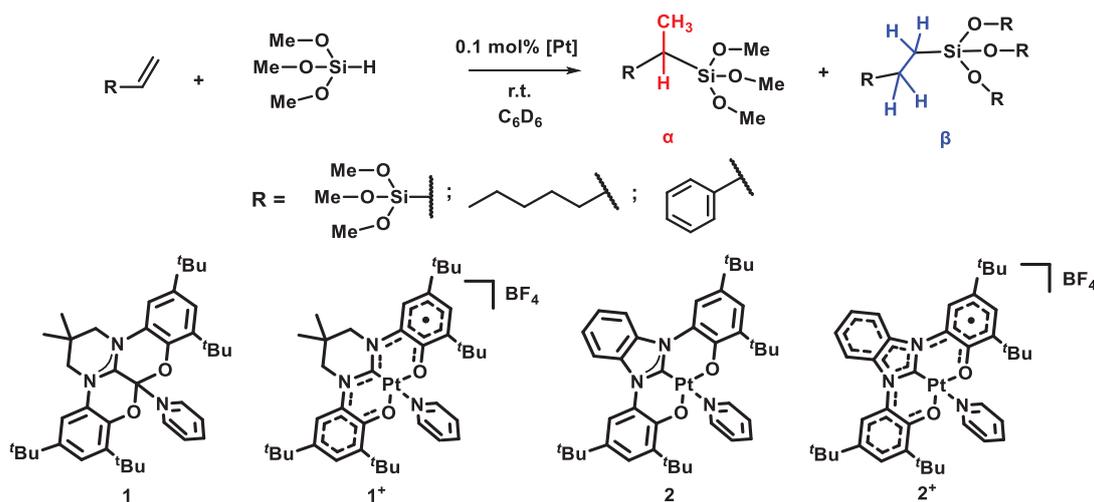
[4] A.K. Matyukhina, E.N. Zorina-Tikhonova, A.S. Goloveshkin, K.A. Babeshkin, N.N. Efimov, M.A. Kiskin, I.L. Eremenko, *Molecules*, **2022**, 27, 6537.

СИНТЕЗ, РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ И КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ В РЕАКЦИЯХ ГИДРОСИЛИЛИРОВАНИЯ БИСФЕНОЛЯТНЫХ ННС-ПИНЦЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ НИКЕЛЯ И ПЛАТИНЫ

И.К. Михайлов, З.Н. Гафуров, А.А. Загидуллин, Д.Г. Яхваров

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

Гидросилилирование по двойной связи – важный промышленный процесс, используемый в производстве силиконовых материалов, фармацевтических промежуточных продуктов и функциональных полимеров. Традиционные катализаторы на основе платины (например, комплекс Карстеда) эффективны, однако их использование сопряжено с рядом недостатков, включая чувствительность к влаге и кислороду, а также ограниченную стабильность в жестких условиях. В качестве перспективной альтернативы рассматриваются пинцерные комплексы переходных металлов с бисфенолятными N-гетероциклическими карбеновыми (ННС) лигандами. Такие системы сочетают в себе жесткую координационную сферу, стабилизирующую металлический центр, и регулируемые электронные свойства благодаря сильной σ -донорной способности ННС фрагментов [1,2]. В данной работе представлены пинцерные комплексы платины (II) с бисфенолятными ННС лигандами (**1** и **2**). Методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) изучены редокс-свойства, а продукты окисления с образованием катион-радикальных комплексов (**1**⁺ и **2**⁺) выделены и охарактеризованы. Установлено, что платиновые комплексы эффективно катализируют гидросилилирование соединений, содержащих виниловую группу, с преимущественным образованием β -продукта. Наибольшая каталитическая активность наблюдается для комплексов с тетрагидропиримидинилиденовым ННС фрагментом (**1** и **1**⁺), что подчеркивает ключевую роль электронных свойств ННС-фрагмента и феноксил-радикала.



[1] Mikhailov I.K., Gafurov Z.N., Kagilev A.A., Morozov V.I., Zueva E.M., Sakhapov I.F., Litvinov I.A., Trifonov A.A., Sinyashin O.G., Yakhvarov D.G. *Catalysts*, **2023**, *13*, 1291.

[2] Gafurov Z.N., Mikhailov I.K., Kagilev A.A., Kantyukov A.O., Morozov V.I., Zueva E.M., Trifonov A.A., Yakhvarov D.G., et al. *Russ. Chem. Bull.*, **2024**, *73*, 3259.

Благодарности – Работа выполнена в рамках государственного задания ФИЦ КазНЦ РАН.

e-mail: tiimhaylov@bk.ru

ЗАКОНОМЕРНОСТИ СТРОЕНИЯ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ЗАМЕЩЕННЫХ МАЛОНАТОВ Co^{II} С ГЕТЕРОАРОМАТИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ

Новикова В.А.^{1,2}, Матюхина А.К.², Ефимов Н.Н.²,
Зорина-Тихонова Е.Н.², Еременко И.Л.²

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия

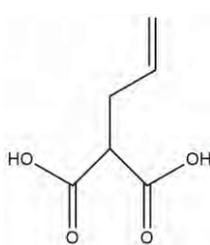
²ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

Разнообразная архитектура и уникальные магнитные свойства высокоспиновых координационных соединений кобальта(II) привлекают особенный интерес ученых. Для получения соединений с необходимыми магнитными свойствами важную роль играет выбор подходящих лигандов. Дикарбоновые кислоты за счет своей полидентатности способны как к реализации мостиковой функции, так и к образованию хелатных циклов с атомами металла. Данное свойство раскрывает широкие возможности для синтеза координационных полимеров различного строения.

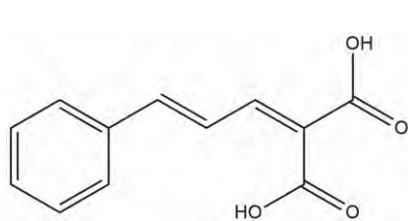
В нашей исследовательской работе были поставлены серии реакций с целью получения координационных полимеров кобальта(II) с анионами замещенных малоновых кислот, в процессе которых варьировались методы синтеза, температура, растворители, соотношение реагентов, а также исходная соль кобальта(II). В качестве замещенных малоновых кислот использовались аллилмалоновая (H_2Amal), циннамилиденмалоновая (H_2CinAm), бензилмалоновая (H_2Bzmal) и диметилмалоновая ($\text{H}_2\text{Me}_2\text{mal}$) кислоты. Для дополнительного связывания фрагментов были использованы мостиковые пиридиновые лиганды: bra – 1,2-бис(4-пиридил)этан, bre – 1,2-бис(4-пиридил)этилен, bru – 4,4'-бипиридин.

Для упомянутых соединений была получена температурная зависимость магнитной восприимчивости в постоянном магнитном поле.

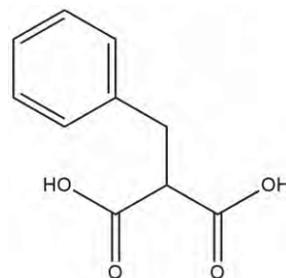
Используемые в работе замещенные малоновые кислоты



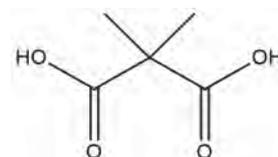
H_2Amal



H_2CinAm



H_2Bzmal



$\text{H}_2\text{Me}_2\text{mal}$

e-mail: veronikanovikova02@mail.ru

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ Cu(I) И Ag(I) С ПИРИДИН-ФОСФИНОМ: СОЛЬВАТОХРОМИЗМ

А.П. Ольбрых, А.А. Титов, О.А. Филиппов, Е.С. Шубина

^aИНЭОС РАН, Москва, Россия

Пиразолатные комплексы металлов 11 группы привлекательны для исследователей благодаря своей способности образовывать супрамолекулярные системы с различными основаниями, что позволяет изменять фотофизические свойства. [1-2] Особое внимание привлекают комплексы с фосфиновыми лигандами, перспективные для применения в OLED-технологиях благодаря их люминесцентным характеристикам. [3]

В данной работе были получены комплексы меди(I) и серебра(I) при взаимодействии циклического трехъядерного пиразолата металла $[M\{3,5-(CF_3)_2Pz\}]_3$ ($M=Cu(I), Ag(I)$) с трис(2-пиридинил)фосфином (PPy_3) (Рисунок 1). Для Cu(I) независимо от количества введенного фосфина образуется исключительно биядерный комплекс $[CuPz(PPy_3)]_2$. В случае серебра(I), реакция $[AgPz]_3$ с PPy_3 приводит к образованию комплексов различного состава. Все полученные соединения демонстрируют фосфоресценцию при комнатной температуре: комплексы меди – в желто-оранжевой, а комплексы серебра – в сине-зеленой области спектра. Некоторые из них также характеризуются сольватохромным эффектом при взаимодействии с CH_2Cl_2 .

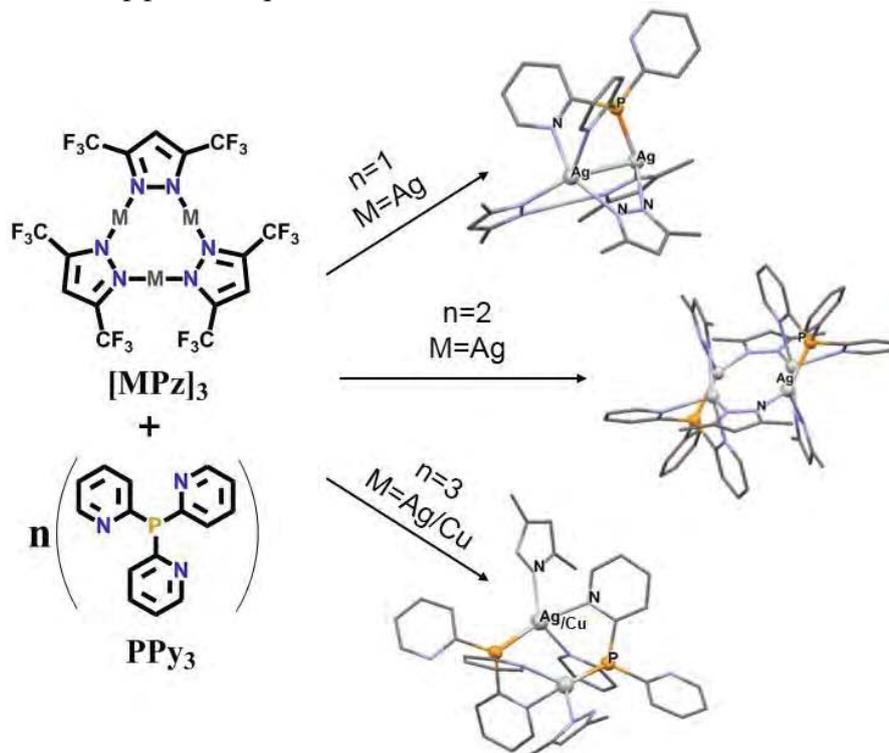


Рисунок 1. Схема реакции и структура полученных комплексов

[1] A. P. Olbrykh, G. B. Yakovlev, A. A. Titov, E. S. Shubina, *Crystals*. **2025**, *15*, 115.

[2] K. F. Baranova, A. A. Titov, J. R. Shakirova, V. A. Baigildin, A. F. Smol'yakov, D. A. Valyaev, G.-H. Ning, O. A. Filippov, S. P. Tunik, E. S. Shubina., *Inorg. Chem.* **2024**, *63*, 16610.

[3] V. K. M. Au *Energ. Fuel*. **2021**, *35*, 18982.

Благодарности: работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 19-73-20262).

e-mail: arinaolbr@gmail.com

СИНТЕЗ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА НОВЫХ КОМПЛЕКСОВ Eu(II) С КЛАСТЕРНЫМИ АНИОНАМИ

Остросаблин А.Н.^{a,b}, Ильичев В.А.^b, Рогожин А.Ф.^b, Бочкарев М.Н.^b

^aННГУ им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия

^bИМХ РАН, Нижний Новгород, Россия

Среди лантаноидов европий занимает уникальное положение, поскольку его двухвалентное состояние является наиболее химически стабильным и обладает разрешённой по чётности *f-d* люминесценцией. Полосы *f-d* люминесценции шире, чем в случае *f-f* люминесценции, и на их положение большое влияние оказывает химическое окружение иона лантаноида. Ранее нами был получен комплекс двухвалентного европия $[Eu(DME)_4][Cu_2I_4]$, проявляющий интенсивную термически зависимую двухполосную люминесценцию, исходящую из двух центров – $Eu(DME)_4^{2+}$ и $Cu_2I_4^{2-}$ [1]. Для получения этого соединения был использован комплекс двухвалентного европия с анионными перфтормеркаптобензотиазолятными лигандами $Eu(DME)_2(mbt^F)_2$.

В данной работе были синтезированы комплексы двухвалентного европия с тем же анионным лигандом и рядом макроциклических лигандов, показанных на рис. 1. Ожидается, что такие комплексы могут быть использованы в качестве прекурсоров для получения соединений двухвалентного европия с кластерными анионными лигандами, проявляющими двухполосную фотолюминесценцию, в которых люминесценция Eu^{2+} варьируется за счёт природы макроциклического лиганда.

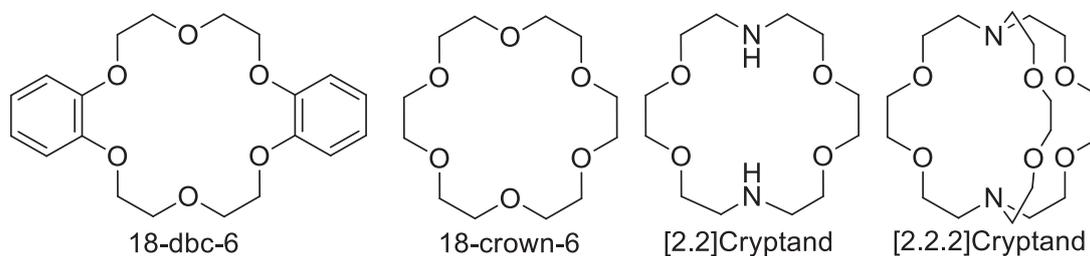


Рисунок 1. Структурные формулы макроциклических лигандов.

Целевые соединения $Eu(18-dbc-6)(mbt^F)_2$, $Eu(18-crown-6)(mbt^F)_2$, $Eu([2.2]Cryptand)(mbt^F)_2$, $Eu([2.2.2]Cryptand)(mbt^F)_2$ были получены реакцией $Eu(DME)_2(mbt^F)_2$ с соответствующими макроциклами, структура первых трёх соединений установлена методом РСА. Реакция $Eu([2.2.2]Cryptand)(mbt^F)_2$ с CuI привела к образованию кристаллов люминесцентного соединения $[EuI([2.2.2]Cryptand)]I$. В результате реакции $Eu([2.2.2]Cryptand)(mbt^F)_2$ с PbI_2 образовался нелюминесцентный комплекс ионного строения с полийодплюмбатным анионом. В реакции с $[Bu_4N][B_3H_8]$ были получены кристаллы соединения $[EuI([2.2.2]Cryptand)][B_3H_8]$, обладающего интенсивной синей люминесценцией.

[1] Ilichev V.A., Silantyeva L.I., Rogozhin A.F., Yablonskiy A.N., Andreev B.A., Rumyantsev R.V., Fukin G.K., Bochkarev M.N. *Dalton Trans.*, **2021**, 50, 14244-14251.

Благодарности – При поддержке Программы стратегического академического лидерства «Приоритет 2030» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации

e-mail: ostrosablin.a@yandex.ru

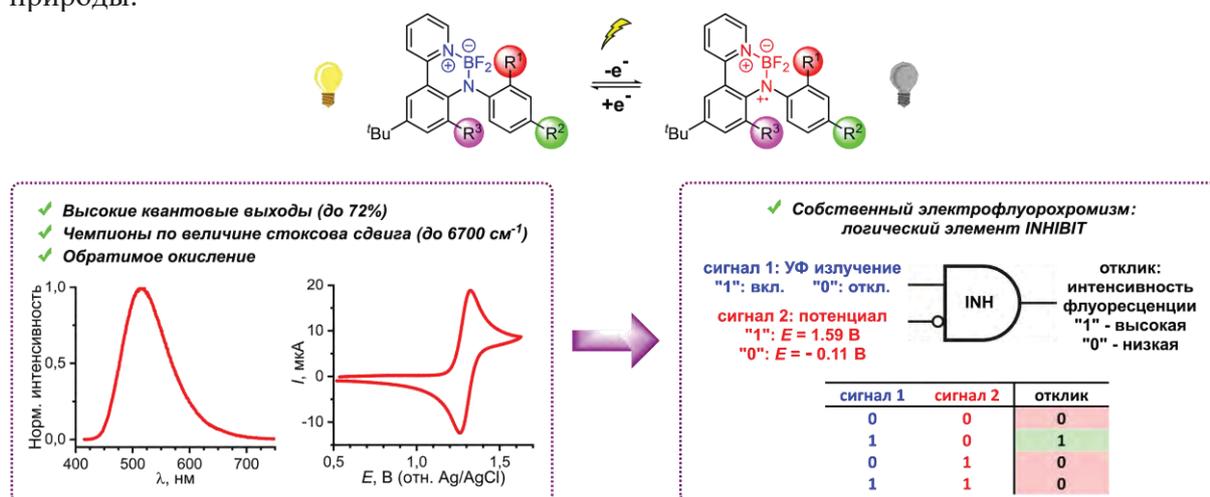
РЕДОКС-ПЕРЕКЛЮЧАЕМЫЕ УСТРОЙСТВА НА ОСНОВЕ BF₂-МОСТИКОВЫХ АНИЛИДОПИРИДИНОВ

И.В. Пролубщиков, О.А. Левицкий, Т.В. Магдесиева

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

Молекулярные логические элементы, т.е. химические соединения, определенное свойство которых можно контролируемо переключать действием внешних сигналов различной природы, привлекают большое внимание исследователей и уже находят свое применение, например, в биологических и медицинских исследованиях. Однако актуальной задачей остается разработка многофункциональных «умных» молекул с простой, лаконичной структурой.

Хорошими кандидатами на эту роль являются BF₂-мостиговые производные орто-пиридил-содержащих диариламинов. Нами впервые показано [1], что комплексы этого типа могут обладать «собственным» электрофлуорохромизмом: флуоресценцию можно «включать/выключать», меняя редокс-состояние электроактивного флуорофорного фрагмента. Высокая стабильность катион-радикалов в растворе позволяет осуществлять переключение обратимо и многократно, что открывает возможность создания молекулярного логического элемента типа INHIBIT на основе BF₂-мостиговых анилидопиридинов с входящими сигналами в виде УФ излучения и потенциала и откликом в виде интенсивности флуоресценции. Насколько общим является это явление и каковы ключевые структурные требования, обеспечивающие собственный электрофлуорохромизм BF₂-связанных анилидопиридинов? Ответы на эти вопросы будут даны в докладе, в котором будет рассмотрена широкая серия новых BF₂-мостиговых анилидопиридинов, содержащих заместители различной электронной природы.



[1] I.V. ProLubshnikov, O.A. Levitskiy, S.G. Dorofeev, Y.K. Grishin, K.A. Lyssenko, T.V. Magdesieva, *Dye. Pigment.*, 2023, 218, 111525.

Благодарности - работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект 25-13-00135).

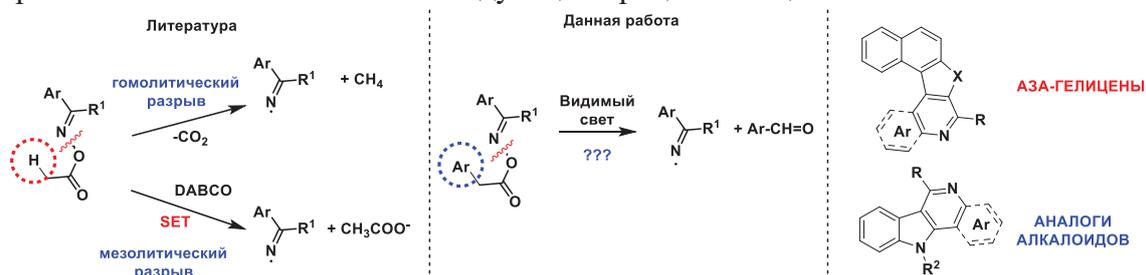
e-mail: prolubshikoviv@gmail.com

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ УХОДЯЩЕЙ ГРУППЫ НА ПРОЦЕСС ГЕНЕРАЦИИ ИМИНИЛЬНОГО РАДИКАЛА, ИНДУЦИРУЕМЫЙ ВИДИМЫМ СВЕТОМ

Р. Рахимов, Е. Гамбург, Н. Федоренко, И. Мекеда, Е. Третьяков, В. Ширинян,

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

В последние годы фотохимия иминильных радикалов развивается весьма активно. Эти нестабильные интермедиаты широко применяются в различных превращениях, включая аминирование алкенов и внутримолекулярную гетероциклизацию. Универсальным предшественником для генерации иминильного радикала являются О-замещённые ацилоксимы, которые широко используются для синтеза структурно разнообразных и биологически активных азотсодержащих гетероциклов посредством разрыва связи N-O и образования новой C-N связи. Преимуществом данной стратегии генерации иминильного радикала является относительно высокая толерантность к широкому спектру функциональных групп и возможность осуществления превращений в мягких условиях при комнатных температурах, на устойчивых и доступных субстратах. Разрыв связи N-O обычно происходит гомолитически (перенос энергии, ЕпТ) или мезолитически (одноэлектронный перенос, SET) [1]. Второй вариант реализуется металлокомплексным фоторедокс-катализом [2], а недавние исследования продемонстрированы возможности и фотоорганокатализа для управления процессом генерации (например, DABCO) [3,4]. Именно стадия генерации является ключевой для скорости и хемоселективности последующих процессов в целом.



В данной работе изучено влияние природы уходящей группы, различных растворителей и добавок на процессы генерации иминильного радикала под действием видимого света. С помощью ^1H ЯМР- и УФ-мониторингов изучены строение образующихся интермедиатов и продуктов реакции. Установлено, что выбор уходящей группы и условий реакции позволяет контролировать механизм разрыва N-O-связи и внутримолекулярной циклизации. Использование в качестве ацильного остатка (уходящей группы) 2-арилуксусного фрагмента наряду с образующимся иминильным радикалом приводило к беспрецедентному формированию соответствующих 2-арилкарбонильных соединений. Данное исследование направлено на разработку эффективных методов синтеза ценных азотистых соединений, в том числе синтетических аналогов алкалоидов и аза-гелиценов.

[1] T. Patra et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, 59, 3172–3177.

[2] C. Pratley et al., *Chem. Rev.* **2022**, 122, 8181–8260.

[3] R. Balakhonov et al., *Adv. Synth. Catal.* **2023**, 365, 3690.

[4] F. Bogdanov et al., *Bioorg. Chem.*, **2024**, 153, 107942.

Благодарности - Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ 25-73-20098

e-mail: rakhimovradmir@gmail.com

НОВЫЕ БИС(ДИАРИЛАМИНО)СКВАРАИНЫ: ФОТО-/РЕДОКС-АКТИВНОСТЬ

А.С. Румянцева^а, Т.В. Магдесиева^а

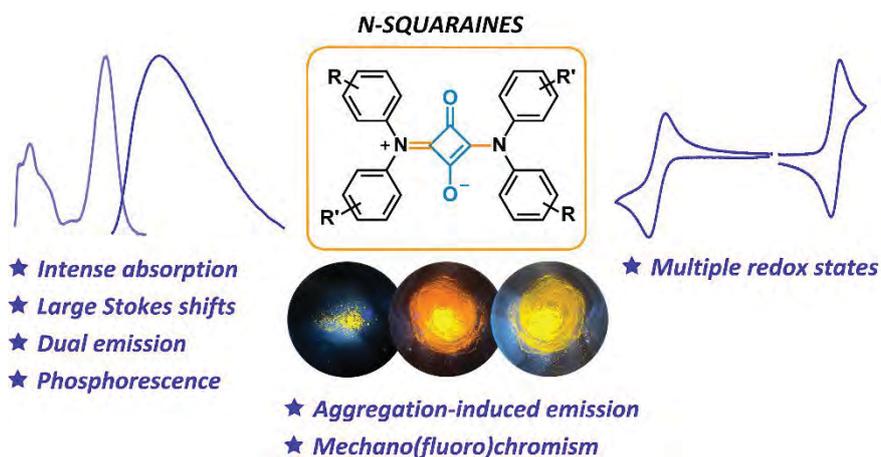
^аМГУ имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия

Дизайн редокс-активных органических люминофоров является актуальной задачей, поскольку такие соединения широко востребованы в фотовольтаике, нелинейной оптике, сенсорных устройствах и т.д. Особый интерес вызывают молекулы—люминогены, склонные к эффективной люминесценции в конденсированном состоянии. Это явление характерно для ограниченного набора структур, зачастую тяжело поддающихся модификации и «настройке» свойств. Удобной платформой для подобной «настройки» могут служить 1,3-бис(диариламиниды) квадратной кислоты, или N-сквараины, которые на сегодняшний день мало изучены.

В докладе будет рассмотрена серия новых N-сквараинов с заместителями различной электронной природы. Функционализация арильных фрагментов не только позволила варьировать фотофизические и редокс-свойства N-сквараинов в широких пределах, но и выявила ряд уникальных свойств. Впервые найдены структуры, демонстрирующие двухполосную флуоресценцию, фосфоресценцию, редокс-амбиполярность, а также возможность образовывать устойчивые ди- и трикатионы.

Для всех сквараинов характерно «разгорание» флуоресценции при агрегации и/или в твёрдом состоянии, что сопровождается как батохромным, так и гипсохромным сдвигом полосы эмиссии. Для ряда N-сквараинов обнаружены механофлуорохромные свойства, то есть способность изменять цвет эмиссии при механическом воздействии.

Такое многообразие свойств делает N-скараины перспективными для практического использования в самых различных областях.



Благодарности - работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант 25-13-00135)

e-mail: anna.rumiantseva@chemistry.msu.ru, tvm@org.chem.msu.ru

CO₂ HYDROSILYLATION CATALYZED BY GROUP 10 METAL Pincer COMPLEXES

D.V. Sedlova^{a,b}, V.A. Kulikova^a, E.I. Gutsul^a, E.S. Shubina^a and N.V. Belkova^a

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

^b Moscow Institute of Physics and Technology (National Research University), Dolgoprudny, Russia

Carbon dioxide (CO₂) is one of the primary greenhouse gases contributing to global warming and climate change. The concentration of CO₂ in the atmosphere is constantly increasing due to intensive fossil fuel combustion and industrial activity, leading to serious environmental and socio-economic problems. To mitigate these impacts, it is crucial to develop efficient methods for CO₂ capture, storage, and utilization. These methods will not only reduce emissions but also transform carbon dioxide into valuable chemical products. Carbon dioxide represents a virtually inexhaustible source of synthetic carbon as a C1-synthon. Therefore, the processes for transforming CO₂ into valuable chemical products are currently under active study to utilize anthropogenic carbon dioxide [1]. The conversion of CO₂ through electrochemical reduction, hydrogenation reactions, and hydroelementation (hydroboration or hydrosilylation) represents promising pathways for producing formic acid, methanol, and methane. This contributes to the transition towards a circular carbon economy. Consequently, significant interest has been observed in recent years in developing efficient catalysts for these processes [2].

The high tunability of pincer–metal complexes, enabling precise control of reactivity through ligand design, has generated considerable interest among organometallic chemists pursuing sustainable and economical catalytic alternatives [3]. Herein we will present the most recent results on catalytic CO₂ hydrosilylation with novel Group 10 metal pincer complexes, studied by variable-temperature IR and NMR spectroscopies. We have demonstrated that hydrosilylation in the presence of added organometallic Brønsted acids such as CpM(CO)₃H can be selectively arrested at the silyl formate stage [4], whereas the use of sole metal hydride complexes leads to more extensive reduction. Mechanistic studies reveal a diffusion-controlled CO₂ insertion into the M–H bond, consequently rendering Si–H bond activation the rate-determining step. Furthermore, our findings elucidate the crucial role of non-covalent interactions in catalytic transformations.

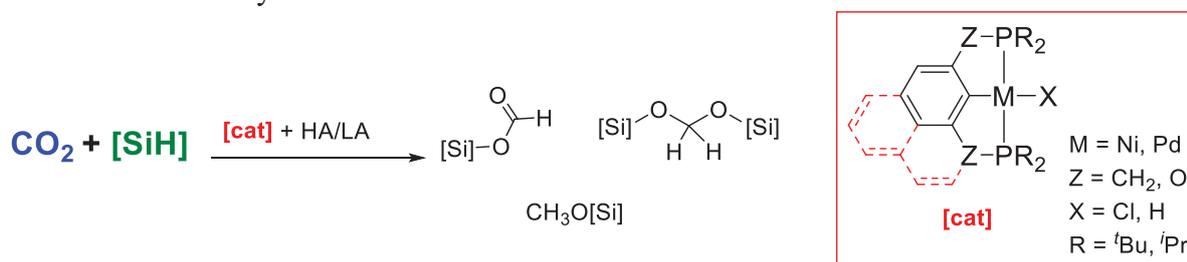


Figure 1.

[1] N. Yu. Kuznetsov *et al. Russ. J. Org. Chem.*, **2022** 58, 1267-1301.

[2] J. Chen *et al. ChemSusChem*, **2019**, 20, 4543-4569.

[3] V. Arora *et al. Dalton Trans.*, **2021**, 50, 3394-3428

[4] D.V. Sedlova *et al. Mendeleev Commun.*, **2024**, 34, 192-194

Acknowledgements - This work was supported by the Russian Science Foundation (grant № 25-13-00517).

e-mail: sedlova.dv@phystech.edu

ПЕРВЫЕ СЭНДВИЧЕВЫЕ КОМПЛЕКСЫ ЛАНТАНОИДОВ С ТРИАНИОННЫМИ ДИКАРБОЛЛИДНЫМИ ЛИГАНДАМИ. СИНТЕЗ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ ЭРБИЯ С КАРБОРАНИЛСОДЕРЖАЩИМИ АЛКОКСИДНЫМИ ЛИГАНДАМИ

Г. Шумский^{a,b}, Е. Балагурова^a, А. Вологжанина^a, А. Трифионов^{a,c}

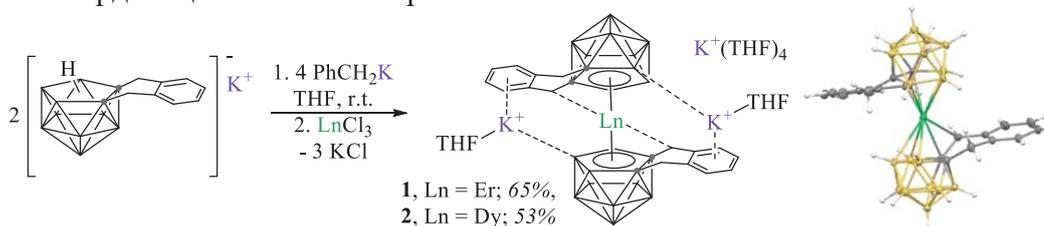
^aИНЭОС РАН, Москва, Россия

^bХимический факультет МГУ, Москва, Россия

^cИМХ РАН, Нижний Новгород, Россия

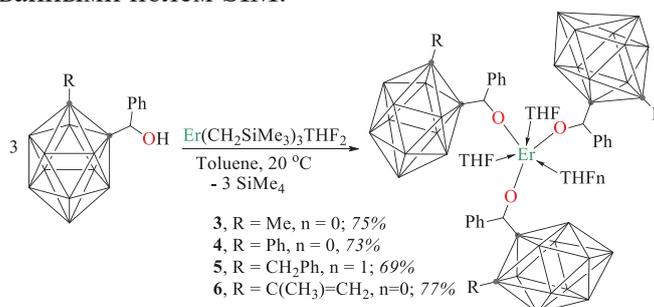
Рациональное конструирование металлоценовых комплексов лантаноидов (в первую очередь Dy³⁺) привело к качественному прорыву в области мономолекулярных магнитов (SIM) и позволило получить соединения, характеризующиеся «чемпионскими» значениями энергетического барьера и температуры блокировки. Дианионный дикарболлид-анион, изоlobalьный циклопентаденильному лиганду и координирующийся на ионы металлов по η⁵-типу, представляет интерес в качестве альтернативы последнему в разработке эффективных SIM.

Синтезированы сэндвичевые комплексы Er (1) и Dy (2) с трианионными бис(дикарболлидными) лигандами, являющимися результатом активации одной из метиленовых C-H связей ксилитенового фрагмента. Расстояния между центром дикарболлидных лигандов и ионом Ln³⁺ составляют 2.209(2) Å (1) и 2.227(3) Å (2), а величина валентного угла Cb_{Centr}-Ln-Cb_{Centr} - 158.7° (1) и 159.9° (2). 1 и 2 представляют собой 2D-координационные полимеры.



Комплекс 2 является истинным SIM и проявляет эти свойства при температурах до 5К.

Получена серия трис(алкоксидных) комплексов пяти- и шестикоординированного Er³⁺ (3-6) с объемными алкоксид-анионами, содержащими различные орто-карборанильные заместители. Для всех образцов наблюдается фотолюминесценция в ближней ИК-области с локальным максимумом при 1540 нм. Подтверждена эффективная передача энергии с лигандов на ион Er³⁺. Комплексы 3-6 являются индуцированными полем SIM.



e-mail: shumskii.gleb.16@yandex.ru; trif@iomc.ras.ru

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 24-13-00275.

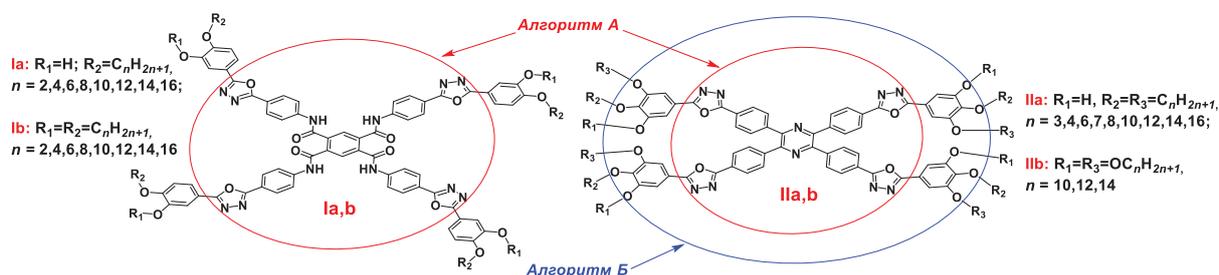
**КРАТКИЕ УСТНЫЕ
СООБЩЕНИЯ И
СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ**

МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ДИЗАЙН ТЕТРАЗАМЕЩЕННЫХ БЕНЗОЛОВ И ПИРАЗИНОВ С ФРАГМЕНТАМИ ОКСАДИАЗОЛА – ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ МЕЗОГЕНОВ С ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫМИ СВОЙСТВАМИ

О.Б. Акопова, Н.В. Бумбина, Н.В. Жарникова, А.И. Смирнова, Н.В. Усольцева

Ивановский государственный университет, 153025, ул. Ермака, 39, Иваново, Россия

Последние 10 лет мезогенные соединения с люминесцентными свойствами, такие как производные бензола и пиразина, являются объектами активного исследования в качестве полифункциональных наноматериалов для органической электроники [1]. Молекулярный дизайн и синтез новых соединений такого строения с заданными свойствами – трудоёмкий процесс. Поэтому выявление требуемых свойств до синтеза является нетривиальной и перспективной задачей, которая решается нами в рамках метода молекулярных параметров (ММП) [2] при поиске новых соединений с колончатым (Col) мезоморфизмом. Методом МП изучены две серии соединений: **I** – новые смоделированные нами структуры и **II** – известные в литературе [3]. Для структур **I** и **II** выполнены моделирование и оптимизация в программе HyperChem (ММ⁺). На основании моделей получены геометрические характеристики молекул, которые затем использованы для расчета молекулярных параметров и прогноза Col-мезоморфизма с помощью ММП. Расчеты проведены по двум алгоритмам *A* и *B* (Рисунок), которые учитывают различную гидрофобность периферии молекулы.



По данным прогноза определено влияние вариации периферийных радикалов у серии **I** на проявление Col-мезоморфизма. Расчеты для серии **II** (с известным типом мезоморфизма [3]) показали хорошую сходимость с результатами эксперимента (92%) по алгоритму *A*. Полученные результаты дают основание на правомерность применения ММП для прогноза Col-мезоморфизма у новых соединений серии **I**. Так, для **Ia** ($R_1 \neq R_2$) прогноз Col-мезоморфизма равновероятный у девяти гомологов ($n = 8-16$) при использовании алгоритма *A*, тогда как по алгоритму *B* для всех протестированных гомологов ($n = 2-16$) прогноз отрицательный. Для **Ib** ($R_1 = R_2$) по алгоритму *A* прогноз положительный также у девяти гомологов ($n = 8-16$). Наличие у **I** ННС(О)-группы, вероятно, может дополнительно стабилизировать Col-мезофазу за счет образования водородных связей, а также увеличить сенсорные способности таких структур.

[1] Y. Bai, J. Deng, W. Xie et al., *J. Phys. Chem. A*, **2023**, 127 (44), 9273-9282.

[2] О.Б. Акопова, Н.В. Жарникова, А.И. Смирнова, Н.В. Бумбина, Н.В. Усольцева. Сб. статей Междунар. научно-исслед. конкурса. Изд.- Петрозаводск: МЦНП «Новая наука». **2021**, С. 83-96.

[3] N. Röder, T. Marszalek, D. Limbach, *ChemPhysChem*, 2019, **20**, 3, 463-469.

Работа поддержана Минобрнауки РФ (грант № FZZM-2023-0009).

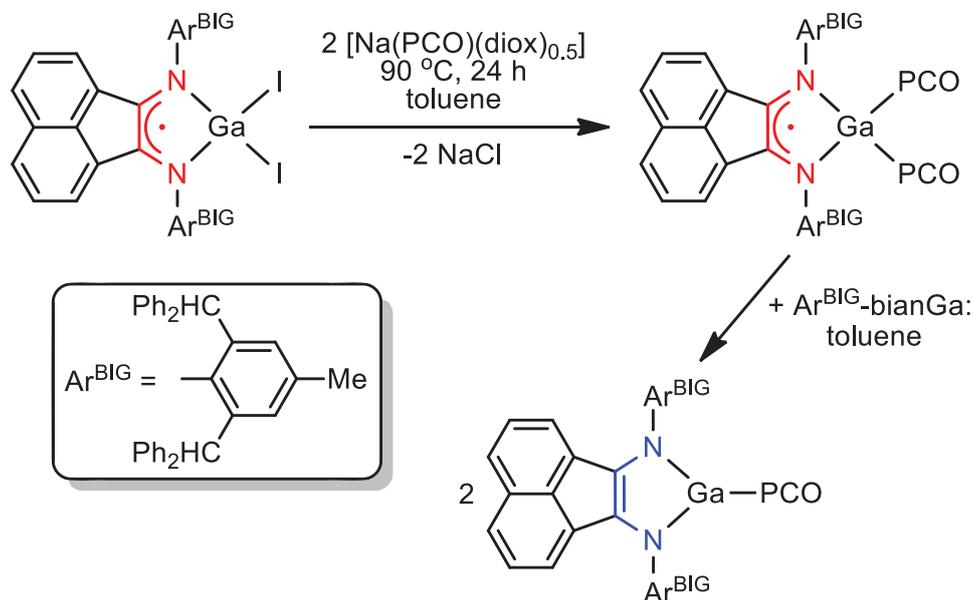
e-mail: ob_akopova@mail.ru

ФОСФАКЕТЕНЫ ГАЛЛИЯ НА ОСНОВЕ АЦЕНАФТЕН-1,2-ДИИМИНА

А. А. Базанов, А. А. Скатова, И. Л. Федюшкин

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

Фосфаэтинолят-анион $[\text{OSR}]^-$ является амбидентным ионом ($[\text{O}-\text{C}\equiv\text{P}]^- \leftrightarrow [\text{O}=\text{C}=\text{P}]^-$), реакционная способность которого определяется относительной слабостью связи $\text{P}-\text{CO}$ и тенденцией кратной связи $\text{P}=\text{C}$ к олигомеризации [1]. Поэтому фосфаэтиноляты могут быть полезными предшественниками для синтеза фосфорсодержащих соединений, главным образом, гетероциклов и соединений фосфора в низких степенях окисления. Фосфакетены – соединения с общей формулой $\text{L}_n\text{E}-\text{P}=\text{C}=\text{O}$ (L = лиганд, E = элемент 13, 14 или 15 группы) хорошо изучены для элементов 14 и 15 групп, однако, сообщения о фосфакетенах элементов 13 группы, особенно галлия и индия, до сих пор весьма ограничены. К настоящему времени описаны фосфакетены элементов 13 группы на основе α -дииминовых, селеновых и кетиминатных лигандов [2]. Следует отметить, что на основе $[\text{OSR}]^-$ производных галлия и индия могут быть получены молекулы и материалы с полезными электронными свойствами, например, полупроводниковые материалы для фотоэлектрических устройств, твердотельных лазеров и светодиодов. В настоящей работе мы сообщаем о синтезе и строении новых моно- и бисфосфакетенов галлия на основе редокс-активных пространственно-загруженных аценафтен-1,2-дииминовых лигандов реакцией метатезиса соответствующих галогенидов галлия с фосфаэтинолятом натрия $[\text{Na}(\text{PCO})(\text{diox})_{0.5}]$.



[1] J. M. Goicoechea, H. Grutzmacher, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2018**, *57*, 16968.

[2] D. Wilson, W. Myers, J. M. Goicoechea, *Dalton Trans.* **2020**, *49*, 15249; Y. Mei, J. E. Borger, D. J. Wu, H. Grutzmacher, *Dalton Trans.*, **2019**, *48*, 4370.

Благодарности – работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 25-13-00268).

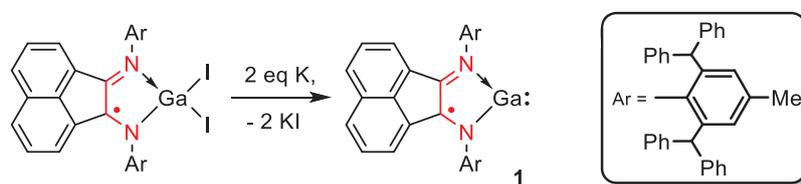
e-mail: B.andrey2010@yandex.ru

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА N-ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКОГО КАРБЕНОИДА Ga(I) НА ОСНОВЕ 1, 2-БИС[(2, 6-ДИБЕНЗГИДРИЛ-4- МЕТИЛФЕНИЛ)ИМИНО]АЦЕНАФТЕНА

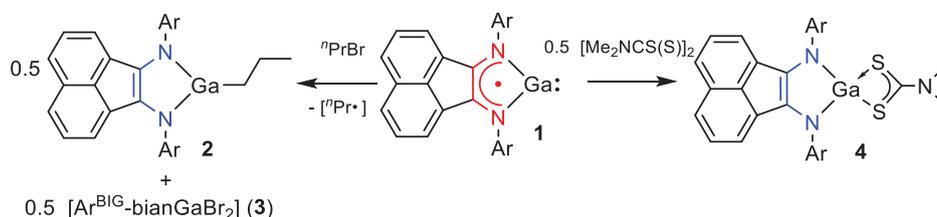
Н. Л. Базякина, И.Л. Федюшкин

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

Мы синтезировали и охарактеризовали первый стабильный парамагнитный галлиевый карбиноид $[\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bianGa}^{\text{I}}]$ (**1**), где $\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian} = 1,2\text{-бис}[(2,6\text{-дибензгидрил-4-метилфенил)имино}]аценафтен$ [1]. Объемные заместители препятствуют его димеризации до дигаллана $[(\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian})\text{Ga}^{\text{II}}\text{-Ga}^{\text{II}}(\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian})]$.



Из-за присутствия неспаренного электрона на лиганде он может вести себя как окислитель. С другой стороны, присутствие Ga(I) делает $[\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bianGa}^{\text{I}}]$ сильным восстановителем. Эта двойственная природа $[\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bianGa}^{\text{I}}]$ становится очевидной при взаимодействии $[\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bianGa}^{\text{I}}]$ с *n*-пропилбромидом или тиурамдисульфидом. В обоих случаях центр Ga(I) передает один электрон лиганду, а другой – субстрату [1].



Исследована реакционная способность стабильного карбеноида $[\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bianGa}^{\text{I}}]$ в реакциях с щелочными металлами (Li, Na, K) [2]. В реакциях **1** с литием или натрием образуются сольват-разделенные ионные пары $[\{(\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian})\text{Ga}\}^-\{M(\text{dme})_3\}^+\cdot\text{dme}]$, где $M = \text{Li}$ (**5**), Na (**6**). Реакции протекают с восстановлением лиганда, а в случае калия происходит реакция трансметаллирования с образованием комплекса $[(\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian})\text{K}\cdot\text{Et}_2\text{O}]$ (**7**).

[1] N. L. Bazyakina, A. A. Skatova, M. V. Moskalev, E. V. Baranov, T. S. Koptseva, S. Yu. Ketkov, X.-J. Yang, I. L. Fedushkin, *Inorg. Chem.*, **2025**, 64, 10, 4892–4901.

[2] N. L. Bazyakina, A. A. Skatova, E. V. Baranov, I. L. Fedushkin. *Mendeleev Commun.*, **2025**, 35, 4, 424–426.

Благодарности - Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 24-13-00369).

e-mail: nb@iomc.ras.ru

КАРБОРАНИЛКАРБИНОЛЫ - ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ЛИГАНДЫ ДЛЯ СИНТЕЗА КОМПЛЕКСОВ ЛАНТАНОИДОВ

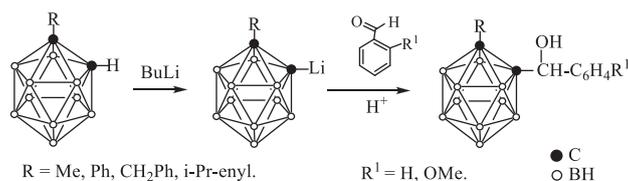
Е. Балагурова^a, А. Трифионов^{a,b}, А. Вологжанина^a

^a Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова
Российской академии наук, Москва, Россия

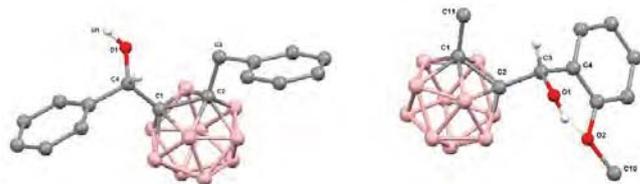
^b Институт металлоорганической химии им. Г. А. Разуваева Российской академии
наук, Нижний Новгород, Россия

Координационные соединения лантаноидов являются одними из наиболее перспективных кандидатов для создания мономолекулярных магнитов (SMM). Кроме того, производные лантаноидов демонстрируют характерную металл-центрированную люминесценцию, что открывает возможность разработки бифункциональных систем, сочетающих как магнитные, так и люминесцентные свойства. Медленная релаксация намагниченности в SMM на основе Ln^{3+} является следствием большой магнитной анизотропии иона Ln^{3+} , которая вызвана сильным спин-орбитальным взаимодействием и эффектами кристаллического поля, налагаемыми лигандной средой. Поэтому рациональный дизайн геометрии координационного окружения центрального иона металла играет решающую роль в создании эффективных SMM и ставит задачу синтеза новых лигандов, обладающих определёнными свойствами. В этом плане объёмные карбораны, известные, в частности, термической стабильностью, трехмерной ароматичностью и настраиваемыми электронными свойствами, представляют собой перспективный класс лигандов для создания новых материалов с заданными свойствами.

Реакцией литированных монозамещенных *o*-карборанов с альдегидами синтезирована серия вторичных *o*-карборанилметанолов, предназначенных для синтеза алкоксидных комплексов лантаноидов заданного строения.



Все полученные карборансодержащие карбинолы охарактеризованы методами ЯМР (¹H; ¹¹B; ¹¹B{¹H}; ¹³C), ИК-спектроскопией и элементным анализом. Структура некоторых, ранее не описанных карбинолов, подтверждена методом РСА.



Благодарности - работа поддержана РФФ (грант № 24-13-00275)

e-mail: balena.ran@mail.ru, trif@iomc.ras.ru, vologzhanina@mail.ru

КОМПЛЕКСЫ СУРЬМЫ(V) НА ОСНОВЕ ТЕТРАДЕНТАТНЫХ РЕДОКС-АКТИВНЫХ ЛИГАНДОВ

С.В. Барышникова^а, И.Н. Мещерякова^а, А.В. Пискунов^а

^аФедеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт металлоорганической химии
им. Г.А. Разуваева Российской академии наук, Нижний Новгород, Россия

Редокс-активные лиганды давно зарекомендовали себя как универсальные и полезные инструменты для расширения реакционной способности комплексов как переходных, так и непереходных металлов. Полидентатные редокс-активные лиганды характеризуются бóльшим числом редокс-состояний (в комплексе с металлом потенциально может находиться в пяти различных редокс-состояниях) по сравнению с их бидентатными аналогами и представляют собой своего рода электронные «резервуары». Однако зачастую этот потенциально тетрадентатный лиганд электрохимически нестабилен, либо координируется на металлоцентр тридентатно, оставаясь в неполностью депротонированной форме, или подвергается внутримолекулярной циклизации. Наиболее перспективными являются комплексы, содержащие полностью депротонированный ONNO лиганд в дианионной форме.

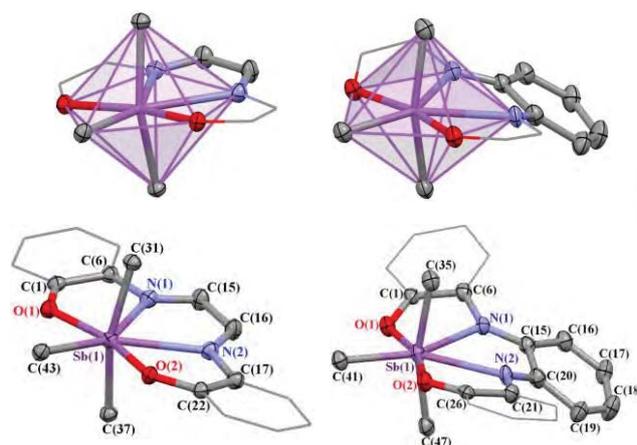


Рис. 1. Молекулярные структуры **1** (справа) и **2** (слева).

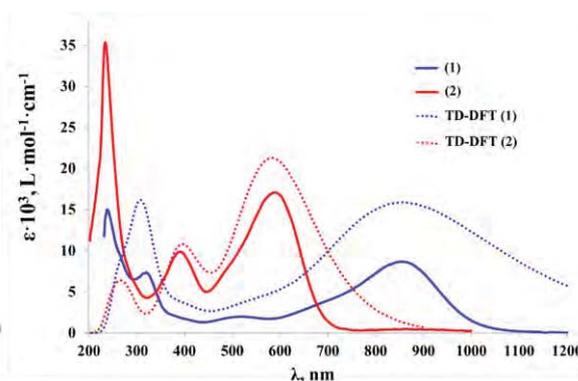


Рис. 2. Электронные спектры поглощения **1** и **2** в CH₂Cl₂

В настоящей работе впервые получены и структурно охарактеризованы (рис. 1) семикоординационные комплексы сурьмы(V) на основе N,N'-бис(2-гидрокси-3,5-ди-третбутилфенил)1,2-фенилендиамина (**1**) и глиоксаль-бис(2-гидрокси-3,5-ди-третбутилфенил)имина (**2**) в полностью депротонированной, дианионной форме. Комплексы **1** и **2** обладают отличными оптическими и электрохимическими свойствами, включая сильную полосу поглощения в УФ-видимой и ближней ИК-области (500–1100 нм), которая соответствует внутримолекулярному переносу заряда (ILCT) (Рис.2), а также редокс-амфотерными свойствами, характеризующимися обратимым электрохимическим окислением фенольных и восстановлением имино - фрагментов.

Благодарности - Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект РНФ № 24-23-00268).

e-mail: baryshnikova@iomc.ras.ru

A NEW APPROACH TO THE DEBORONATION OF *meta-closo*-CARBORANE AND ITS DERIVATIVES

E.V. Bogdanova^a, P.M. Miroshnichenko^{a,b}, M.Yu. Stogniy^{a,b} and I.B. Sivaev^a

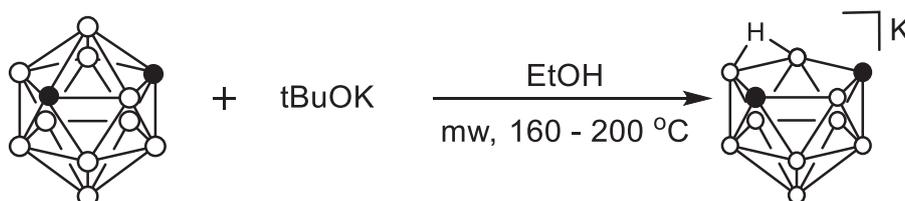
^aA.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,
Moscow, RUSSIA

^bM.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technology, MIREA - Russian Technological
University, Moscow, RUSSIA

Icosahedral twelve-vertex carboranes are presented by three isomers: *ortho*-, *meta*- and *para*-species, among which the *ortho*-isomer is the most studied one. The removal of one of the boron vertices in *closo*-carboranes leads to the formation of corresponding *nido*-derivatives, which find wide application in various fields from coordination chemistry and catalysis to the creation of new materials [1].

While deboronation of *ortho*-carborane is fairly easy, the preparation of *meta-nido*-carborane requires more vigorous conditions and often involves the formation of by-products [2].

Herein, we report a very effective procedure for deboronation of *meta-closo*-carborane by its treatment with a three-fold excess of potassium *tert*-butoxide in an alcohol solution under microwave irradiation to give the corresponding potassium salt of *meta-nido*-carborane in high yield and purity (Scheme 1).



Scheme 1. Deboration of *meta-closo*-carborane

The developed method was also investigated for the deboronation of halogen derivatives of *meta-closo*-carborane.

[1] R.N. Grimes *Carboranes*. 2nd ed. London: Academic Press, 2011. 1139 p.

[2] P.M. Garrett, T.A. George, M.F. Hawthorne. *Inorg. Chem.*, 1969, 8, 2008-2009.

Acknowledgements - This work was supported by Russian Science Foundation, project № 25-23-00220.

e-mail: bogdanovakatte@mail.ru

ГЕТЕРОГЕНИЗАЦИЯ ФТАЛОЦИАНИНОВ КАК СПОСОБ СОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ ТЕХНОЛОГИИ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ АМИНОВ КИСЛОРОДОМ

Э. Бордаев, О. Калия, Л. Брук, В. Флид

РТУ МИРЭА, институт ТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

Ранее нами впервые продемонстрировано, что фотокаталитическое окисление анилина и его производных синглетным кислородом (генерируемым под действием видимого света в присутствии фталоцианиновых сенсibilизаторов) протекает с высокой селективностью с образованием соответствующих *пара*-аминофенолов [1-6].

Учитывая перспективность данного направления и практическую значимость получаемых аминофенолов, поставлена задача совершенствования технологии фотокаталитического окисления ароматических аминов кислородом посредством гетерогенизации фталоцианинов.

Принимая во внимание технологические преимущества использования гетерогенных сенсibilизаторов, была изучена возможность фотоокисления 1-аминонафталина с использованием гетерогенного сенсibilизатора - 4,5-октакарбоксифталоцианина цинка, иммобилизованного на аминопропилированный силикагель методом равновесной адсорбции. Оптимальные условия получения 1-амино-4-нафтола в реакторе достигаются при следующих параметрах: концентрация субстрата 1×10^{-3} моль/л, поверхностная концентрация сенсibilизатора 1×10^{-6} моль/г, комнатная температура и атмосферное давление, непрерывное барботирование кислородом, а также облучение 20 светодиодами ($\lambda=664$ нм) общей мощностью 4 Вт.

Применение гетерогенизированного фотокатализатора в реакции селективного окисления 1-аминонафталина до 1-амино-4-нафтола синглетным кислородом не только решает задачу разделения катализатора и реакционной смеси, но и позволяет сохранить высокую селективность процесса при одновременном увеличении его производительности почти в 1.5 раза. В гетерогенной системе максимальная производительность достигает 65×10^{-6} моль/(л·мин), тогда как в аналогичных условиях гомогенный процесс дает лишь 44×10^{-6} моль/(л·мин).

[1] O. L. Kaliya, E. A. Lukyanets, T. M. Fedorova, N. I. Kuznetsova, V. M. Derkacheva, N. I. Kudryavtseva, *RU Patent 2567552*, **2015**.

[2] Fedorova T.M., Derkacheva V.M., Luk'yanets E.A., Kaliya O.L. // Abstract Book of 12th European Congress on Catalysis – EuropaCat-XII, Kazan, Russia, **2015**, p. 1429-1430.

[3] Бутенин А. В., Лукьянец Е. А., Калия О. Л. и др. // Тез. докл. III Росс. конгресса по катализу «РОСКАТАЛИЗ», Новосибирск, Институт катализа СО РАН, **2017**, с. 588.

[4] Бордаев Э.Б., Федорова Т.М., Кодряну В.А., Спиридонов И.А., Лукьянец Е.А., Калия О.Л. //тез. Докл. IV Российского конгресса по катализу «РОСКАТАЛИЗ», Казань, **2021**, 789-790.

[5] Kuznetsova N. A., Fedorova T.M., Solovyova L.I., Shevchenko E. N., Bordaev E. B., Bulgakov R. A., Kaliya O.L. and Luk'yanets E.A. // Макрогетероциклы/Macroheterocycles, **2018**, 11(1), 21-28.

[6] Fedorova T. M., Derkacheva V. M., Shevchenko E. N., Luk'yanets E.A., Bordaev E. B, Kaliya O. L., *Mendeleev Communications*, **2020**, 30(1), 64-66.

e-mail: Bordaev.ed@gmail.com

СТАДИЯ ГИДРИРОВАНИЯ СУБСТРАТА В АСИММЕТРИЧНОМ ГИДРИРОВАНИИ С ПЕРЕНОСОМ ВОДОРОДА ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ХИРАЛЬНОГО ХЕЛАТИРУЮЩЕГО ЛИГАНДА TSDPEN

И. Митричев, М. Васильев

РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

В данной работе мы рассматривали механизм асимметричного гидрирования ацетофенона в изопропанолe с переносом водорода на иридиевых комплексах с хиральным хелатирующим лигандом (S,S)-TsDPEN [1]. В качестве механизма для катализаторов данного рода обычно принимается бифункциональный механизм металл-лиганд, предложенный Нойори для рутениевых комплексов с лигандом TsDPEN. В случае использования хирального хелатирующего лиганда металлический центр сам является хиральным и может существовать два диастереомера катализатора в момент реакции [2]. На рутениевых комплексах было показано, что наиболее выгодная конфигурация металла зависит от конфигурации лиганда, для (S,S)-DPEN это (R)-металл.

Мы использовали метод теории функционала электронной плотности (DFT) на уровне теории BLYP-D3(BJ)/def2-TZVP+ECP(Ir) для геометрий и энергий. Для учета растворителя использовалась модель растворителя COSMO. Было проверено, что все переходные состояния имеют ровно одну отрицательную частоту и приводят к нужной реакции (метод IRC). Расчет частот колебаний и изменения энергии Гиббса производили при 333,15 К.

Рассматривали ключевую стадию гидрирования субстрата, причем катализатор в исходной форме гидрида мог быть с R- или S-конфигурацией на металле (первая буква в обозначении). В зависимости от ориентации субстрата мог получаться S- или R-продукт фенилэтанол (вторая буква в обозначении стереоконфигурации). Переходное состояние SR не найдено, что указывает на невозможность протекания реакции этим путем, главным образом, из-за стерических ограничений. Полученные значения барьеров по энергии Гиббса для трех возможных конфигураций, прямой и обратный барьер кДж/моль: RR 99,9/58,4, RS 83,9/34,1, SS 72,9/44,2. Более низкие барьеры и два пути образования S-продукта объясняют его преимущественное образование и высокую энантиоселективность [1]. R-диастереомер устойчивее S-диастереомера на 21,1 кДж/моль, что согласуется с работой [2].

К числу интересных фактов следует отнести то, что самое предпочтительное переходное состояние SS требует наличия S-диастереомера катализатора. Но R-диастереомер значительно устойчивее S-диастереомера. При этом, мы установили, что конверсия R-диастереомера в S-диастереомер требует более 200 кДж/моль по энергии Гиббса. Соотношение диастереомеров таким образом определяется значениями барьеров передачи водорода от изопропанола с образованием двух разных диастереомеров. Полностью исключить на основе проведенного исследования SS-путь нельзя. Вопрос о количественном соотношении оборотов катализатора по каждому из маршрутов реакции требует дополнительного исследования, в том числе – методом кинетического моделирования. Результаты этого исследования мы готовим к публикации.

[1] Y. Kawakami et al., *European J. Org. Chem.*, **2019**, 45, 7499–7505.

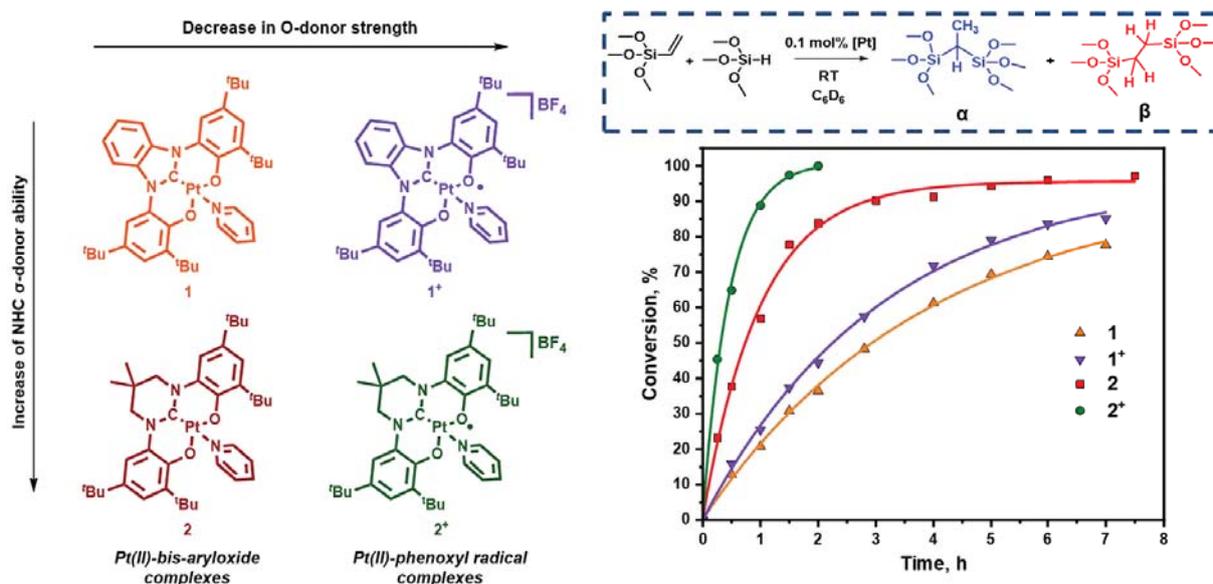
[2] J. Václavík et al., *Molecules*, **2011**, 16(7), 5460-5495.

ННС-ПИНЦЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ПЛАТИНЫ (II) В КАТАЛИТИЧЕСКОМ ГИДРОСИЛИЛИРОВАНИИ АЛКЕНОВ

З.Н. Гафуров, И.К. Михайлов А.А. Загидуллин, Д.Г. Яхваров

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

Платиновые катализаторы, такие как катализатор Карстедта, широко применяются в процессе гидросилилирования, обеспечивающем производство важных промышленных продуктов, однако имеют недостаток в виде образования коллоидной платины, приводящей к нежелательным побочным реакциям. Разработка новых катализаторов с контролируемой активностью с использованием инновационных лигандов открывает перспективу повышения эффективности промышленного синтеза силиконосодержащих материалов [1]. В работе представлено исследование реакционной способности бисфенолятных ННС-пинцерных комплексов платины (**1** и **2**), а также их окисленных форм – феноксил радикальных комплексов **1**⁺ и **2**⁺ – в качестве катализаторов реакции гидросилилирования [2]. Обнаружено, что комплексы **1**⁺ и **2**⁺ продемонстрировали значительно более высокие частоты оборотов (TOF) по сравнению с их нейтральными аналогами **1** и **2**. Кроме того, изменение ННС фрагмента лиганда с бензимидазолилидена (более слабый σ-донор) на тетрагидропиримидинилиден (более сильный σ-донор) привело к увеличению каталитической эффективности. Примечательно, что **2**⁺ показал сравнимую активность с промышленным стандартом — катализатором Карстедта. Таким образом, эти результаты подчеркивают решающую роль, которую играет синергическая комбинация сильного σ-донорного фрагмента ННС и функциональности феноксил-радикала для достижения высокой каталитической активности в реакции гидросилилирования.



- [1] A.A. Kagilev, Z.N. Gafurov, D.G. Yakhvarov, et al. *J. Solid State Electrochem.*, **2024**, *28*, 897.
[2] I. K. Mikhailov, Z.N. Gafurov, A.A. Kagilev, D.G. Yakhvarov, et al. *Catalysts*, **2023**, *13*, 1291.

Благодарности - Работа выполнена в рамках государственного задания ФИЦ КазНЦ РАН.

e-mail: zufargo@gmail.com

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДА DFT ДЛЯ СОЕДИНЕНИЙ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ С АМИНОКИСЛОТАМИ

О. Голованова, Д. Беспалов

Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского, Омск, Россия

Металлокомплексы аминокислот (АК) являются биологически активными и часто комплексообразователем в таких соединениях выступают ионы биогенные металлов, участвуя в реакциях с АК. Такие комплексы способны катализировать биохимические реакции, а также выполнять функции обмена, которые происходят в организме человека. Изучение структуры и поведения комплексов биогенных металлов с АК, как отдельных соединений, так и в составе сложных ОМА, поможет более полно понимать процессы, происходящие в тканях и жидкостях организма человека в нормальном и измененном состоянии, связанным с рядом заболеваний. Эти знания могут быть использованы не только для создания лекарственных препаратов, но также и для разработки методов профилактики.

Такого результата можно достичь при получении новых знаний о свойствах комплексных соединений биогенных ионов металлов с АК в кристаллической фазе и через расчетную квантово-химическую модель изолированной молекулы.

Синтез соединений проводился с использованием мольного соотношения металл-аминокислота – 1:1. Использовали выпаривание раствора при комнатной температуре, в процессе которого происходит химическая реакция АК с ионами металлов и кристаллизация полученного соединения. Через 7 дней получали кристаллический осадок, его промыли небольшим объемом воды, и для удаления лишней влаги, сушили при температуре 40-50°C. Для определения группового состава синтезированных образцов использовали метод инфракрасной спектроскопии. На спектрофотометре ФСМ 2202 (Инфраспек, Россия) были сняты ИК-спектры исследуемых синтезированных соединений ионов металлов с АК. Спектр был снят в области 500-4000 см⁻¹, разрешающая способность 4 см⁻¹. Данные обрабатывались с использованием функционала программы OriginPro 2021.

Построены структурно-динамические модели АК-металл методом DFT(B3LYP) в базисах 6-31G, 3-21G представлены термодинамические характеристики изолированных молекул. Дан анализ и расшифрованы ИК-спектры моделей, основываясь на данных квантово-химических расчетах ИК-спектра моделей соединений иона металлов с АК. Сделан вывод о строении ранее синтезированных комплексов, которые адекватно описывается с построенными моделями, но имеет ряд отличий: наличие внутримолекулярной воды, вероятное наличие ковалентной связи образованной по донорно-акцепторному механизму не поделённой пары атома азота с ионами металлов. Наблюдаемые сдвиги в низкочастотную сторону в ИК-спектрах синтезированных соединений относительно ИК-спектра моделей может быть объяснены влиянием межмолекулярных кулоновских взаимодействий.

Квантово-химический расчет и анализ малоустойчивых комплексных соединений биогенных ионов металлов с другими аминокислотами в рамках метода DFT вероятно станет предметом изучения в будущих наших работах.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № 075-03-2023).

e-mail: golovanoa2000@mail.ru, dankovskiu@yandex.ru

КОМПЛЕКСЫ 3А,6А-ДИАЗА-1,4-ДИФОСФАПЕНТАЛЕНОВ С 1,2,4,5-ТЕТРАЦИАНОБЕНЗОЛОМ: СИНТЕЗ, ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ, ФОТОПРОВОДИМОСТЬ

М.Д. Гришин, А.Н. Корнев

Институт металлоорганической химии им. Г. А. Разуваева РАН, Нижний Новгород, Россия, 603137, г. Нижний Новгород, ул. Тропинина, 49

В настоящей работе рассматриваются синтетические подходы к комплексам 3а,6а-диаза-1,4-дифосфопенталенов (ДДП) с 1,2,4,5-тетрацианобензолом, особенности их строения и практически значимые свойства. ДДП представляют собой особый класс P,N-гетероциклов, сочетающих в себе свойства ароматических систем и синглетных фосфиниденов (рис.1).

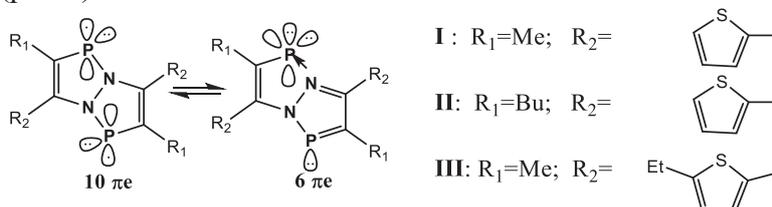


Рис.1. Дуализм свойств ДДП: 10π ароматическая система и 6π фосфиниден.

Их высокая донорная способность позволяет вступать в реакции комплексообразования с π-акцепторами [1,2]. Потенциалы окисления ДДП, измеренные методом ЦВА, находятся в интервале $E_p=0.1-0.45$ В отн. Ag^+/Ag электрода [2,3]. Нами были получены монокристаллы комплекса ДДП I с тетрацианобензолом, подходящие для измерения электропроводности (рис.2).

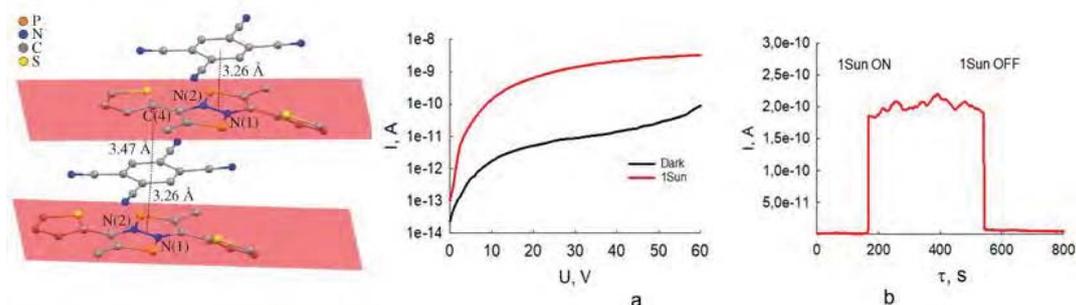


Рис.2. Слева – молекулярная структура КПЗ ДДП I с ТЦНБ. А) Вольтамперная характеристика монокристалла КПЗ, измеренная в темноте и при искусственном солнечном освещении В) Зависимость силы тока от времени в ходе эксперимента. Ток возрастает при включении фотоимитатора.

При отсутствии освещения и приложенном напряжении 40 В сила тока, проходящего через кристалл, составляет $I_{\text{темн}}=0.02$ нА, а при освещении солнечным имитатором он возрастает до $I_{\text{свет}}= 1.4$ нА. Таким образом, относительная фоточувствительность ΔS , рассчитываемая по формуле $\Delta S=(I_{\text{свет}}- I_{\text{темн}})/ I_{\text{темн}}$ составляет 70. Время отклика на освещение не превышает 1 секунды.

- [1] Grishin M.D. et al. Mendeleev Communications, **2023**, 33, 631-634
[2] Zolotareva N. et al. ChemPlusChem. – **2023**. – Т. 88. – №. 2. – С. e202200438
[3] Panova Y.S. et al. Inorg. Chem. **2020**, 59, 11337.

Благодарим сотрудников Института физики микроструктур РАН А. Ю. Лукьянова и В. В. Травкина за измерение фотопроводимости монокристаллов.
e-mail: motvic1999@mail.ru

НИЗКОВАЛЕНТНЫЕ ИМИДЫ ОЛОВА, ГЕРМАНИЯ И СВИНЦА С ПЛОСКИМ КАРКАСОМ M_2N_2 : ЯРКАЯ ФОСФОРЕСЦЕНЦИЯ И РЕДОКС-ПЕРЕКЛЮЧАЕМОСТЬ

В.А. Додонов^a

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

Представлены низковалентные имиды олова с плоским каркасом Sn_2N_2 как тюнингующие платформы с яркой фосфоресценцией и редокс-переключаемостью, перспективные для оптоэлектроники.

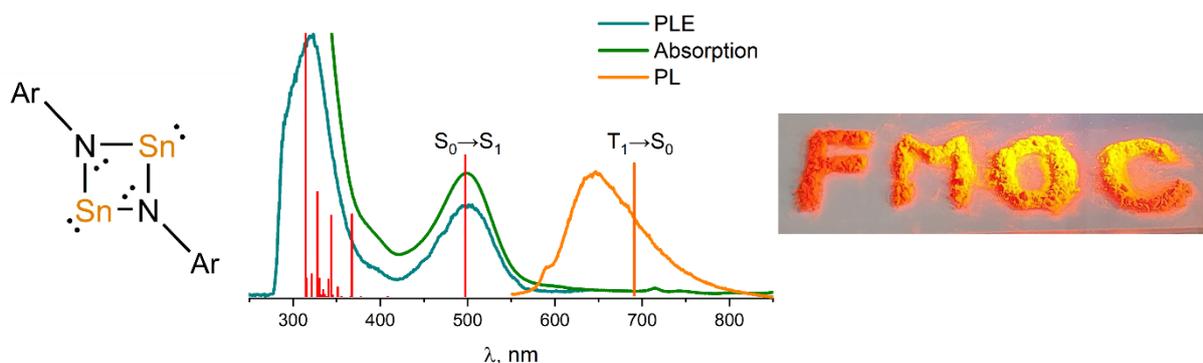
Трансаминирование даёт оранжевые кристаллы $[R_1, R_2ArNSn]_2$ (1–4) с квантовыми выходами до 80 % и микросекундными временами жизни.

Температурно-зависимая люминесценция демонстрирует термометрическую работоспособность в диапазоне 298–405 К.

Данные ЯМР, РСА и TD-DFT указывают на двойной механизм (LMCT + металлоцентрированная фосфоресценция), при котором сильное спин-орбитальное взаимодействие облегчает межсистемную конверсию в триплет.

Комплексы селективно претерпевают двухэлектронное окисление до смешанновалентных димеров $Sn(II)/Sn(IV)$, что отражает антиароматический характер ядра Sn_2N_2 и открывает возможности управляемых редокс-превращений.

Соответствующие производные германия демонстрируют повышенные параметры люминесценции ($\tau = 103.6 \mu s$ и $\Phi_p = 76.0 \%$) по сравнению с оловянными аналогами, в то время как свинцовые производные – поноженные, однако имеют максимум в длинноволновой области спектра (750 нм) ценный для ФДТ.



Благодарности - Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 23-73-10150

e-mail: dodonov@iomc.ru

ФОСФАЗАНОВЫЕ ЛИГАНДЫ НА ОСНОВЕ АНТРАЦЕНА: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ С d- И f-МЕТАЛЛАМИ

Р.В. Дурицын^{a, b}, Б.Ю. Савков^a, Т.С. Сухих^a, С.Н. Конченко^{a, b}

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

^bНовосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

Химия координационных соединений d- и f-металлов с лигандами, сочетающими несколько функциональных свойств является одним из актуальных трендов современной координационной химии. Нами разработан синтез нового фосфазанового лиганда H₂NPN (схема 1.), содержащего антраценовые заместители. Антраценовый фрагмент имеет протяженную π-систему и структурную жёсткость, он сочетает фотофизическую и редокс активность. Комбинация этих свойств позволяет надеяться, что от комплексов с таким лигандом возможно ожидать проявления эффектов, связанных с «переключением» магнитных свойств за счёт фотофизического воздействия и, наоборот, изменения люминесцентных свойств в зависимости от процессов, связанных с переносом электрона.

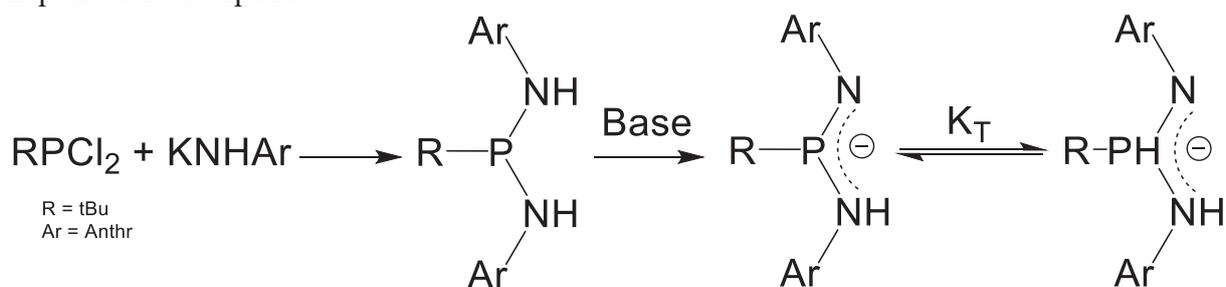


Схема 1. Реакция получения фосфазанового лиганда и его PH-таутомерия.

В данной работе изучены реакции H₂NPN с [(Tht)AuCl] (Tht = тетрагидротиофен) и генерируемых *in situ* солей депротонированной формы [HNPN]⁻ с галогенидами лантаноидов. Установлено, что взаимодействие H₂NPN с [(Tht)AuCl] приводит к комплексу [Au(H₂NPN)Cl]·THF, в котором H₂NPN координирован к золоту атомом фосфора. Реакциями солей [HNPN]⁻ с хлоридами лантаноидов получен ряд новых координационных соединений [Ln(HNPN)Cl₂(THF)₃] (Ln = La, Pr, Nd, Gd, Tb, Tm, Lu, Y), в которых лиганд координирован к лантаноиду атомами азота, а анионный лиганд [HNPN]⁻ имеет PH-таутомерную форму (схема 1.). Структуры всех соединений подтверждены методом рентгеноструктурного анализа.

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

СИНТЕЗ ГИБРИДНЫХ СОПОЛИМЕРОВ ЛАКТИДА И МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА МЕТОДОМ РАДИКАЛЬНОЙ ФОТОПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Э. Жиганшина^{a,b}, С. Чесноков^{a,b}, Т. Ковылина^a, В. Лысенков^a, А.А. Золотухин^a,
И. Федюшкин^{a,b}

^aИнститут Металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН,
603950, Российская Федерация, г. Нижний Новгород, ул. Тропинина, 49

^bНижегородский государственный педагогический университет им. К. Минина,
603005, Российская Федерация, г. Нижний Новгород, пл. Минина, 7

Полилактид (PLA) как один из ведущих полиэфиров незаменим в ряде областей биомедицины благодаря своей биоразлагаемости и биосовместимости. Поскольку механические и физические свойства PLA хорошо сопоставимы со свойствами синтетических полимеров, PLA и его сополимеры являются экологической альтернативой пластикам, изготовленным из нефтехимического сырья. Для модификации PLA с помощью виниловых полимеров в основном используются методы радикальной полимеризации с переносом атома, обратимого переноса цепи с присоединением-фрагментацией и радикальной полимеризации с участием нитроксида. В данном исследовании рассмотрен принципиально новый способ получения сополимеров лактида и метилметакрилата (MMA), основанный на процессе радикальной фотополимеризации с участием такого фотоактиватора, как 9,10-фенантренхинон (PQ). Благодаря своей способности фотовосстанавливаться за счёт C-H связей мономера и/или полимера, PQ обеспечивает образование радикальных центров, приводящих к получению полимерных аддуктов (Схема 1).

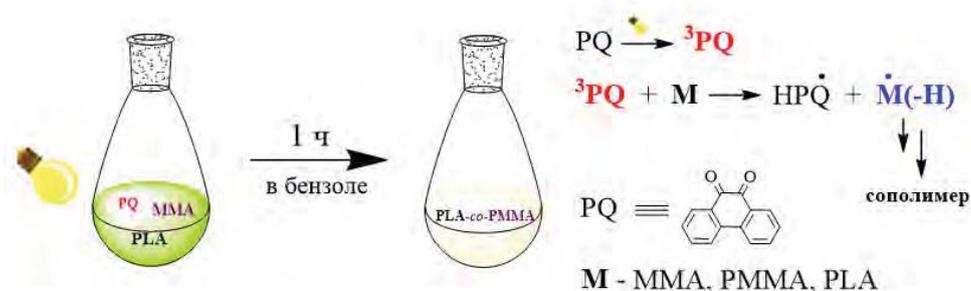


Схема 1

Синтезирован ряд сополимеров PLA-co-PMMA с различным содержанием MMA. Количество MMA варьировали в мольных соотношениях по отношению к фрагменту лактида молочной кислоты – 1:1, 1:5, 1:10, 1:15, 1:20, 1:30 моль. Химическая структура сополимеров подтверждена методами ¹H ЯМР и ИК-спектроскопиями. Для полученных образцов сополимеров исследованы их молекулярно-массовое распределение и термические характеристики.

Благодарности

Работа выполнена в рамках реализации государственного задания Министерства просвещения Российской Федерации № 073-00056-25-00 на выполнение в 2025 г. научно-исследовательской работы по теме «Новые гибридные биосовместимые (со)полимеры для медицины».

e-mail: zhiganshinae@mail.ru

АРОМАТИЧЕСКИЕ ТРИЦИАНОЭТИЛЕНЫ – ФОТОИНИЦИАТОРЫ ОДНО- И ДВУХФОТОННОЙ ФОТОПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Э. Жиганшина^a, Т. Любова^a, А. Тараканова^a, М. Арсеньев^a, Р. Ковылин^a, К. Кожанов^a,
А. Писаренко^b, Д. Алейник^c, Л. Клапшина^a, С. Чесноков^a

^a Институт Металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН,
603950, Российская Федерация, г. Нижний Новгород, ул. Тропинина, 49

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

^c Приволжский исследовательский медицинский университет Минздрава России,
603950, Российская Федерация, г. Нижний Новгород пл. Минина и Пожарского, 10/1

Push-pull красители представляют собой соединения, содержащие донорный и акцепторный фрагменты, связанные между собой π -мостиком (A- π -D, где A-акцептор, D-донор). В литературе зачастую структура акцептора представлена карбонильной группой и редко модифицируется, а изменению в основном подвергаются донорный фрагмент или π -сопряженная система. Однако усиление акцепторных характеристик возможно путем проведения реакции конденсации Кневенагеля с участием малонитрила по карбонильной или альдегидной группам. Примеров использования красителей на основе малонитрила в качестве фотоинициаторов радикальной полимеризации в литературе немного и, как правило, это производные дицианоэтилена. В данной работе в качестве фотокомпонентов инициирующих систем исследован новый класс красителей A- π -D-типа - арилтрицианоэтилены, включающие в себя различные объемные конденсированные ароматические заместители (D) в сопряжении с трицианоэтиленовым фрагментом, который является сильно электронодефицитным (A) за счет трех групп CN (Схема 1) [1].

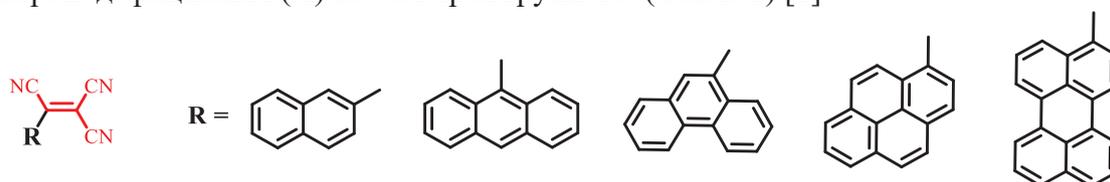


Схема 1

Исследованы их электрохимические и фотолюминесцентные свойства. Исследована кинетика фотопревращений красителей совместно с третичными аминами и/или солью иодония под действием видимого излучения. Методом ЭПР спектроскопии с использованием спиновой ловушки была определена природа образующихся в ходе процесса фотоиницирования радикалов. Исследована фотоиницирующая активность данных красителей в качестве инициаторов (в составе одно- и двухкомпонентных инициирующих систем) одно- и двухфотонной фотополимеризации пентаэритриттриакрилата [2]. Для полученных полимеров проведена оценка цитотоксичности с использованием тестовой культуры фибробластов дермы человека.

1. S.A. Lermontova, M.V. Arsenyev, A.V. Cherkasov et al. *Int. J. Mol. Sci.* **2023**, *24*, 5818.
2. E.R. Zhiganshina, T.S. Lyubova, S.A. Lermontova et al. *High Energy Chem.* **2025**, *59(4)*, 332–337.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 24-73-00233).

e-mail: zhiganshinae@mail.ru

ПРОИЗВОДНЫЕ БОРНЫХ ПОЛИЭДРОВ С BODIPY – ПЕРСПЕКТИВНЫЕ АГЕНТЫ ДЛЯ БОР-НЕЙТРОНОЗАХВАТНОЙ ТЕРАПИИ РАКА

О.Б. Жидкова, А.А. Друзина

Институт элементоорганических соединений имени А.Н. Несмеянова,
Москва, Россия

Бор-нейтронозахватная терапия (БНЗТ) рака представляет собой один из эффективных методов лечения онкологических заболеваний, который включает в себя селективное накопление в раковых клетках изотопа ^{10}B и последующую обработку их потоком тепловых нейтронов, что позволяет разрушать клетки опухоли, не затрагивая окружающую здоровую ткань [1]. Высокий потенциал представленного метода доказан использованием его в клинике для лечения онкобольных, поэтому в последнее время заметно значительное развитие методов синтеза новых борсодержащих производных для БНЗТ.

Важным требованием в БНЗТ является направленная доставка борсодержащего препарата и его накопление в опухоли. Многообещающим способом отслеживания накопления биомолекул в организме является использование различных флуорофоров [2]. Примером подобного соединения является BODIPY, который также может легко проходить через клеточные мембраны и накапливаться в клетках. Таким образом, соединения, содержащие в одной молекуле борный кластер и флуорофор, представляют интерес в качестве перспективных БНЗТ-агентов.

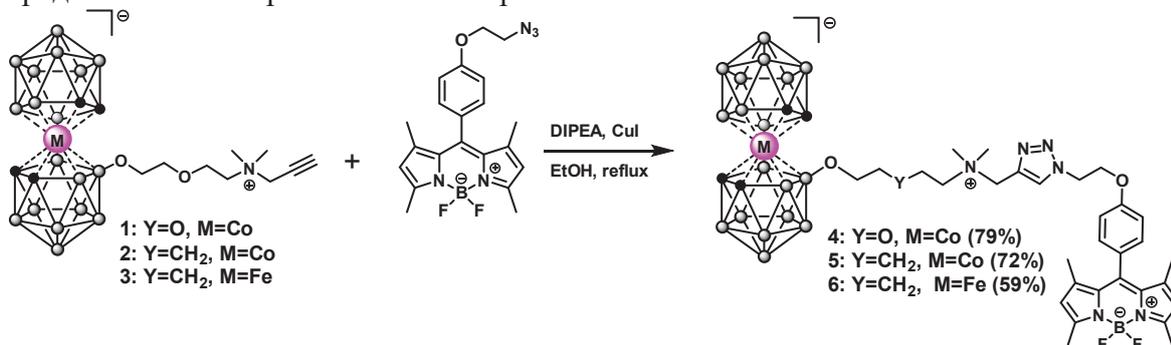


Схема 1

В представленной работе рассмотрен синтез конъюгатов бис(дикарболлида) кобальта с BODIPY по “клик”-реакции, изучены оптические свойства полученных производных (Схема 1). Исследована также антипролиферативная активность синтезированных соединений на клеточных линиях карциномы яичника человека (A2780) и карциномы яичника человека с резистентностью к цисплатину (A2780cis). Некоторые из соединений не являются цитотоксичными к тестируемым клеточным линиям, что позволяет использовать их в качестве потенциальных БНЗТ-агентов в дальнейших биологических исследованиях.

[1] I.B. Sivaev, V.I. Bregadze. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2009**, 1433-1450.

[2] J.H. Gibbs, et al. *J. Organomet. Chem.*, **2015**, 798, 209-213.

Благодарности – Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 24-73-10090)

e-mail: zolga57@mail.ru

ФОТОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ОЛИГОКАРБОНАТДИМЕТАКРИЛАТА ОКМ-2 В ПРИСУТСТВИИ ИЗОДЕЦИЛМЕТАКРИЛАТА

Ковылин Р.С., Юдин В.В., Храмова Д.В., Чесноков С.А.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт
металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук*

Разработка методов получения новых полимерных материалов привлекает внимание большого круга исследователей. Один из перспективных методов получения таких материалов - фотополимеризация. К существенным преимуществам этого метода по сравнению с термоиницированием следует отнести сокращение времени синтеза, проведение процесса в более широком интервале температур, возможность использования композиций, содержащих низкокипящие органические жидкости. В промышленных процессах преимущественно используются фотополимеризующиеся композиции (ФПК), чувствительные к УФ-излучению. Главным фактором, ограничивающим более активное применение УФ-полимеризации, является резкое снижение скорости полимеризации при увеличении толщины слоя вследствие самопоглощения и рассеяния иницирующего излучения компонентами композиции, а также образования полимерной структуры. Это ограничивает процесс УФ-полимеризации тонкими слоями ФПК и затрудняет возможность исследования структуры полимера внутри слоя. Этих недостатков лишены иницирующие системы, чувствительные к видимому излучению. Использование в качестве иницирующего излучения источники видимого света позволяет формировать однородные по своим свойствам пористые полимерные блоки толщиной 2 мм. В данном исследовании получена серия полимерных материалов на основе олигокарбонатдиметакрилата ОКМ-2 в присутствии изодецилметакрилата (ИДМА). Анализ полимеров проводили методами электронной спектроскопии, газовой пикнометрии и сканирующей электронной микроскопии. Во время облучения ФПК видимым светом происходит помутнение полимеризующейся смеси. Установлено, что увеличение содержания ИДМА до 50 масс. % приводит к последовательному уменьшению и, далее, увеличению светопропускания полимерного образца. Зависимость величины светопропускания при длине волны 450 нм от содержания ИДМА в ФПК носит колоколообразный характер. Величина светопропускания на длине волны 450 нм практически не меняется в интервале концентраций ИДМА от 0 до 30 масс. %, затем снижается при содержании ИДМА 50 масс. %, а далее вновь резко увеличивается. Начиная с содержания ИДМА 65 масс. % помутнение полимерного образца не происходит. Значения светопропускания при концентрации в композиции ИДМА 20 и 80 масс. % совпадают и составляют порядка 90%. Минимальная величина светопропускания достигает нескольких процентов при содержании ИДМА 50 масс. %.

Благодарности: Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект 25-23-00702).

e-mail: roman@iomc.ras.ru

КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ПАЛЛАДИЯ(II) С ТЕТРАДЕНТАТНЫМИ И БИС-О-АМИДОФЕНОЛЯТНЫМИ ЛИГАНДАМИ: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ, СВОЙСТВА

Д.С. Колеватов^a, И. Н. Мещерякова^a, А.В. Пискунов^a

^aФедеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт металлоорганической химии
им. Г.А. Разуваева Российской академии наук, Нижний Новгород, Россия

На основе нового тетрадентатного лиганда imPyCatH₂ синтезированы комплексы палладия(II), включающие (imPyCatH₂)PdCl₂, (imPyCatH)PdCl и (imPyCatH)₂Pd. Их получение реализовано поэтапной металлизацией: сначала образование аддукта за счёт координации атомов азота, затем де-протомирование с образованием тридентатного фенолятного производного, и, наконец, формирование бис-лигандного комплекса с координацией по кислороду.

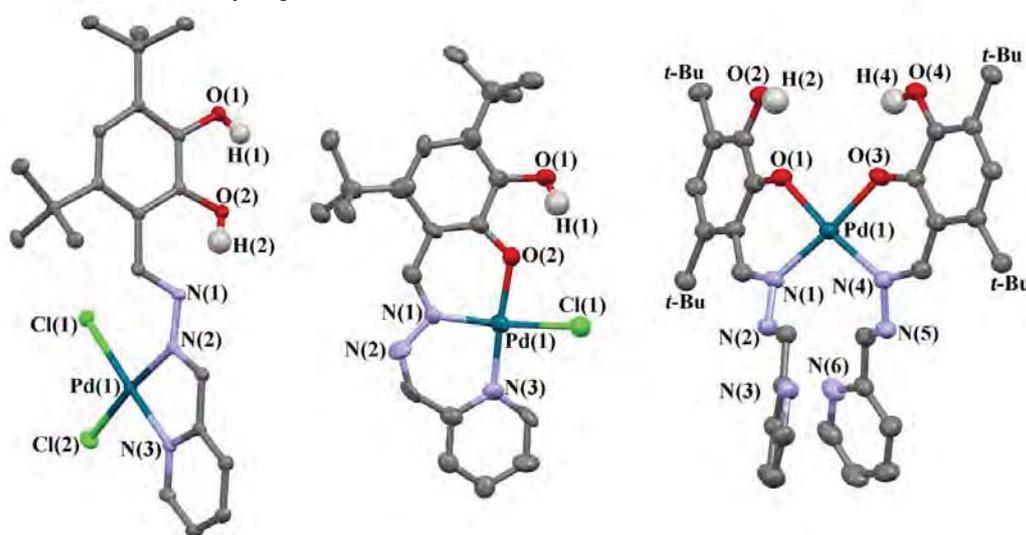


Рисунок 1. Молекулярное строение комплексов палладия(II) (imPyCatH₂)PdCl₂ (слева), (imPyCatH)PdCl (по центру) и (imPyCatH)₂Pd (справа).

Строение соединений подтверждено методами ИК, ¹H ЯМР-спектроскопии, элементного и рентгеноструктурного анализа. Все комплексы окрашены в жёлто-оранжевые тона и демонстрируют полосы поглощения в ближней УФ-области, соответствующие $\sigma \rightarrow \pi^*$ и $\pi \rightarrow \pi^*$ переходам.

Благодарности - Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект РНФ № 22-13-00351-П).

e-mail: kds@iomc.ras.ru, mina@iomc.ras.ru, pial@iomc.ras.ru

СТЕРЕОЛИТОГРАФИЧЕСКИЕ СУСПЕНЗИИ НА ОСНОВЕ ДИ(МЕТ)АКРИЛАТОВ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЕЙ С ОКСИДОМ АЛЮМИНИЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ СЛОЖНОЙ ФОРМЫ

А.А. Котельникова, Р.С. Ковылин, С.А. Чесноков

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт
металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук*

Тема керамик не теряет актуальность, поскольку охватывает широкий спектр областей применения – электроника и оптика, а также в термостойких конструкционных элементах. В качестве композиции для получения керамического изделия используется светочувствительная суспензия, состоящая из полимеризационноспособных мономеров, фотоинициатора, неорганического наполнителя и диспергатора. На первом этапе после фотополимеризации получается изделие заданной геометрии 3D-модель, называемое «зелёное тело», состоящая из полимер-неорганический наполнитель композиционного материала. Как правило, для получения керамического изделия используются в качестве мономеров – в основном различные акрилаты сложного строения, наполнители (в основном оксиды – алюминия, циркония, титана, магния, кремния и иттрия) и диспергаторы, предотвращающие фазовое разделение.

Для получения изделий из суспензий используется метод послойной фотополимеризации.

Данное исследование направлено на разработку стабильной фотополимеризующейся суспензии, содержащей частицы Al_2O_3 , диспергированные в смолах ди(мет)акриловой природы и стабилизированные за счет введения диспергатора. В качестве диспергаторов использовали коммерчески доступные 3-аминопропилтриэтоксисилан (KH550) и сополимер алкиламмоневой соли с кислотными группами (RH180).

Исследование кинетики фотополимеризации 11 диакрилатов и диметакрилатов алкандиолов и полиэтиленгликолей в присутствии Al_2O_3 показало, что фотополимеризация диакрилатов идёт с меньшим периодом индукции и до меньших степеней конверсии. Впервые обнаружен эффект подавления фотополимеризации диакрилатов окисью алюминия. Определен оптимальный состав композиции, содержащей Al_2O_3 для проведения исследований методом стереолитографии: диметакрилат бутандиола, фотоинициатор диметоксифенилацетофенон, диспергатор KH550 или RH180. Методом ТГА определена температура начала термодеструкции композиционного материала из композиции такого состава 260°C.

Выполнены первичные эксперименты по синтезу композитных 3D моделей с толщиной слоя 100 мкм на лабораторной стереолитографической установке.

e-mail: aakot@iomc.ras.ru

НОВЫЙ ПОДХОД В СИНТЕЗЕ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ ПОЛИЛАКТИДА И МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

Ю.Л. Кузнецова^а, К.П. Хмелевский^а, К.С. Гущина^б, И.Д. Гришин^б,
А.О. Власова^б, И.Л. Федюшкин^а

^а*Нижегородский государственный педагогический университет им. Козьмы Минина,
Нижний Новгород, ул. Ульянова 1*

^б*Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им.
Н.И. Лобачевского, 603022, Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23*

Предложены два подхода для синтеза сополимеров полилактида и метилметакрилата в присутствии трибутилборана в растворе тетрагидрофурана. Первый заключается в одновременном введении в реакционную смесь полилактида, метилметакрилата и трибутилборана. Предполагается, что при этом образуются привитой и блочный сополимеры, в также гомополимер полиметилметакрилата. Предварительное борирование полилактида, реализуемое во втором подходе, способствует образованию сополимера блочного строения по механизму обратимого ингибирования, что подтверждается кинетикой процесса, эволюцией молекулярно-массового распределения, а также методами МАЛДИ масс-спектрометрии и ЯМР-спектроскопии.

Благодарности - Государственное задание Министерства просвещения Российской Федерации № 073-00056-25-00 на выполнение в 2025 г. научно-исследовательской работы по теме «Новые гибридные биосовместимые (co)полимеры для медицины»

e-mail: kyul@yandex.ru

ПЕРОКСОКОМПЛЕКС ИНДИЯ(III) СО СТРУКТУРОЙ ТИПА ЛИНДКВИСТА

Майоров Н.С., Егоров П.А., Приходченко П.В.

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

Пероксид водорода является естественным метаболитом, но в повышенных концентрациях он оказывается губительным для клеток. В связи с этим его уровень в организме строго регулируется ферментами, катализирующими реакции восстановления и диспропорционирования H_2O_2 . На начальном этапе каталитического цикла пероксид водорода координируется на активный центр фермента, после чего происходит депротонирование с образованием промежуточного соединения («Compound 0»), в котором лиганд представлен гидропероксид-анионом (OOH^-) [1]. Установление структуры данного интермедиата, как и других промежуточных комплексов, сопряжено с рядом трудностей, обусловленных их высокой реакционной способностью, коротким временем жизни, а также слабой координационной способностью H_2O_2 . В связи с этим синтез и изучение пероксидных и гидропероксидных комплексов представляют значительный интерес как для моделирования ферментативных процессов в биологических системах, так и для разработки и оптимизации промышленных методов окисления с применением пероксида водорода.

Недавно был разработан новый подход к синтезу координационных соединений с пероксидом водорода, основанный на использовании безводного H_2O_2 как в качестве лиганда, так и в качестве реакционной среды. Применение 18-краун-6 в данной системе позволило стабилизировать, выделить и провести структурную характеристику комплексов $[SnCl_4(H_2O_2)_2] \cdot H_2O_2 \cdot 18\text{-краун-6}$ и $[SnCl_4(H_2O_2)(H_2O)] \cdot 18\text{-краун-6}$ [2]. В настоящей работе данный метод был применен для синтеза комплексов индия(III) с H_2O_2 . Взаимодействие предварительно полученного $InCl_3 \cdot 18\text{-краун-6}$ с избытком 99.9 мас.% H_2O_2 (250 экв.) привело к образованию и структурной характеристике комплекса $[InCl_2(18\text{-crown-6})]^+ [InCl_4(H_2O_2)]^-$. При проведении аналогичной реакции с 99 мас.% H_2O_2 (50 экв.) наблюдается иной путь превращений. Рентгеноструктурный анализ показал образование соли состава $[InCl_2(18\text{-краун-6})]_2^+ [In_6(O_2)(OOH)_6Cl_{12}]^{2-}$, содержащей анионную структуру типа Линдквиста. В данной структуре шесть атомов индия(III) соединены двенадцатью мостиковыми хлорид-лигандами и шестью мостиковыми гидропероксогруппами, при этом в центре кластера локализован пероксидный анион O_2^{2-} . Образование данной полиядерной структуры, вероятно, обусловлено применением небольшого количества H_2O_2 , приводящим к ассоциации частиц, и протеканием процессов депротонирования молекул H_2O_2 под действием следовых количеств воды, присутствующих в 99 мас.% перексиде водорода, с образованием гидропероксидных (OOH^-) и пероксидных (O_2^{2-}) анионов.

1. Derat E., Shaik S. *J. Phys. Chem. B.*, **2006**, *110*, 10526-10533
2. Medvedev A.G., Egorov P.A., Mikhaylov A.A. [et al.] *Nat. Comm.*, **2024**, *15*, 5758

Благодарности - Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 22-13-00426-П

e-mail: mayorov.n.s@gmail.com, pavel-p1998@mail.ru, prikhman@gmail.com

СИНТЕЗ ДИМЕРНОГО ИМИДА СВИНЦА (II) И ЕГО СПОСОБНОСТЬ К ПЕРЕНОСУ НИТРЕНА

В. Мельникова^а, В. Додонов^а

^а Институт металлоорганической химии имени Г. А. Разуваева РАН, Нижний Новгород, Россия

Имидные комплексы переходных металлов – активно исследуемая область металлоорганической химии. Они привлекают внимание благодаря высокой реакционной способности и находят широкое применение в качестве катализаторов. К примеру, катализатор Шрока, основанный на имидных комплексах молибдена и вольфрама, является одним из ключевых катализаторов в процессе метатезиса алкенов [1]. При этом низкомолекулярные имиды непереходных элементов практически не изучены.

В настоящем докладе сообщается о получении имида свинца (II) $[\text{R,MeArNPb}]_2$ ($\text{H,MeAr} = \text{C}_6\text{H}_2\text{-2,6-(CHPh}_2\text{)}_2\text{-4-CH}_3$), его люминесцентных свойствах, особенностях строения, а также изучена его реакционная способность в отношении ТМТД, аценафтенхинона и 3,6-ди-третбутил-о-бензохинона. Реакционная способность имида свинца (II) показывает, что данное соединение является перспективным источником нитренов. Также известен случай изомеризации имида свинца (II).

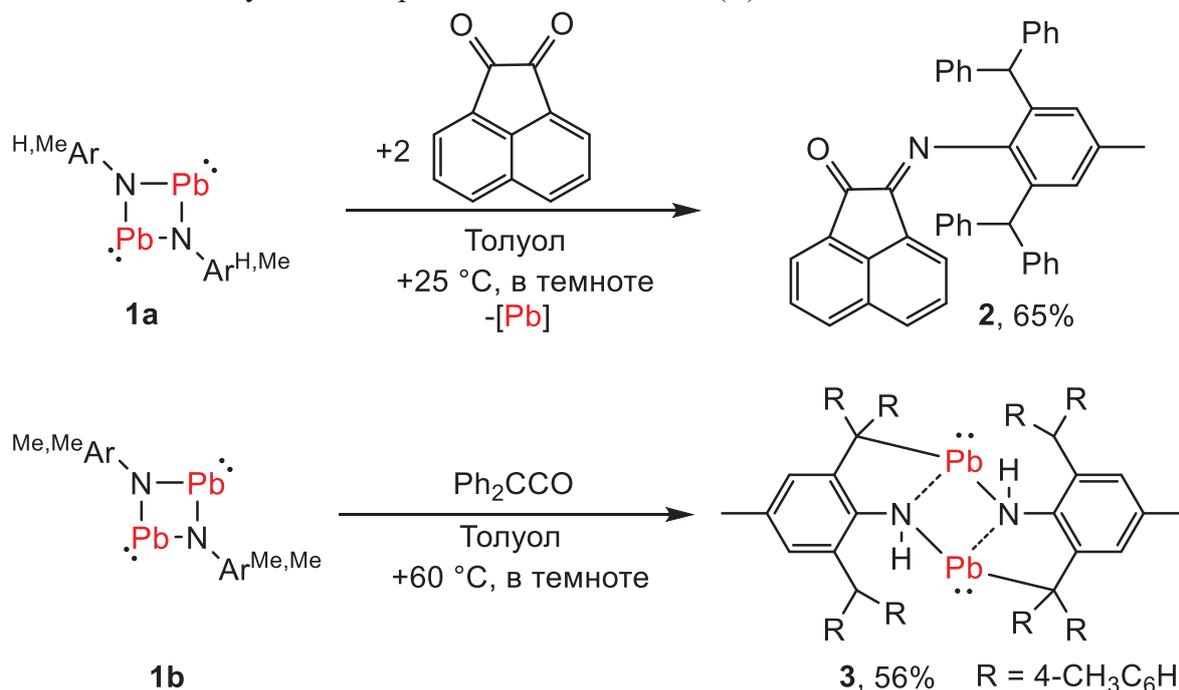


Схема 1. Реакция имида свинца (II) с аценафтенхиноном. Изомеризация имида свинца (II).

Благодарности - Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 23-73-10150.

e-mail: dodonov@iomc.ras.ru

БИОЛОГИЧЕСКАЯ ДЕСТРУКЦИЯ БЕЛОГО ФОСФОРА - ОПАСНОГО ЭКОТОКСИКАНТА

Миндубаев А.З.^a, Бабынин Э.В.^a, Минзанова С.Т.^b

^a Федеральный исследовательский центр КазНЦ РАН, Казань, Россия

^b Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, Казань, Россия

Белый фосфор P_4 является одним из самых опасных загрязнителей окружающей среды. Тем не менее, он применяется в промышленности и в военных целях, поэтому не исключается попадание данного вещества в окружающую среду. Элемент фосфор обладает уникальным свойством. Будучи чрезвычайно опасным в виде простых веществ и восстановленных соединений, в полностью окисленном состоянии, в виде фосфатов, это биогенный элемент, необходимый всем формам жизни, включая нас, людей. Поэтому, перспективы биодеградации белого фосфора велики. Впервые проведены посевы грибов в культуральную среду, содержащую белый фосфор в качестве единственного источника фосфора. В данных средах микроорганизмы росли и не испытывали фосфорное голодание. То есть окисляли P_4 до фосфата, необходимого для жизнедеятельности [1].

Мы идентифицировали микроорганизм, споры которого были выделены из P_4 , как новый штамм *Aspergillus niger* AM1 ВКМ F-4815D. В наибольшем родстве со штаммом F-4815D состоят два штамма черного аспергилла, которые способны к растворению малорастворимых в воде почвенных фосфатных минералов.

При воздействии белого фосфора наблюдается изменение толщины клеточной стенки. Также значительно увеличивается число митохондрий в клетках. Был получен дочерний штамм *Aspergillus niger* AM2 ВКМ F-4816D, более эффективный биодеструктор, у которого данные признаки стали нормой даже в отсутствие P_4 .

Это первый в мире описанный пример включения белого фосфора в биосферный круговорот элемента фосфора.

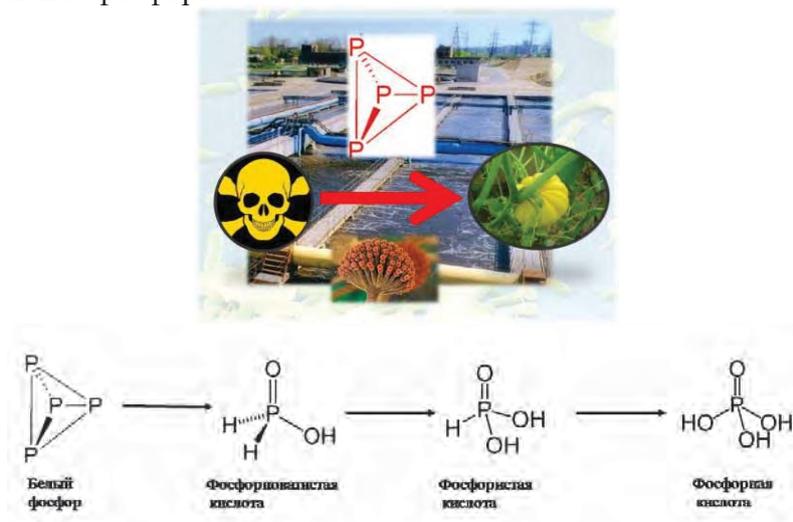


Рис. Графическая аннотация к нашей работе. Предполагаемый метаболический путь белого фосфора.

[1]. Mindubaev A.Z., Babynin E.V., Bedeeva E.K., Minzanova S.T., Mironova L.G., Akosah Y.A., *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2021 66, 8, 1239-1244. DOI: 10.1134/S0036023621080155

E-mail: mindubaev-az@yandex.ru, edward.b67@mail.ru, minzanova@ioipc.ru

СИНТЕЗ АНОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СОЕДИНЕНИЙ ГЕРМАНИЯ ИЗ ВЫСОКОРАСТВОРИМОГО ОКСИДА ГЕРМАНИЯ (HSGO)

А. Михайлов^a, А. Гришанов^b, О. Лев^b, П. Приходченко^a

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

^bЕврейский университет в Иерусалиме, Иерусалим, Израиль

Соединения германия широко используются в микроэлектронике, оптике, солнечных элементах и сенсорах. Однако, их высокая стоимость зачастую требует разработки методик с высоким, близким к количественному выходом по германию. Для этого необходимы новые удобные исходные соединения германия с более высокой реакционной способностью и лучшей растворимостью в воде по сравнению с известными прекурсорами. Было предложено использовать кристаллический пероксогерманат аммония $(\text{NH}_4)_6[\text{Ge}_6(\mu\text{-OO})_6(\mu\text{-O})_6(\text{OH})_6]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ для синтеза высокорастворимой формы оксида германия. Термическое разложение последнего при 300 °С в течение 10 мин. позволяет получить аморфный GeO_2 с растворимостью в воде 100 г/л, что более чем в 20 раз выше растворимости аморфного GeO_2 . Такой раствор может быть использован для взаимодействия с основными и кислотными реагентами, давая широкий спектр солей, включая, сульфид германия, гидрофосфат германия и германат калия. В отсутствие кислоты или основания из водного раствор GeO_2 выпадает гексагональный оксид германия [1].

Использование данного подхода позволяет контролировать количество загружаемого в систему германия и тем самым синтезировать композиционные материалы на основе соединений германия с заданным составом. В частности, были синтезированы материалы на основе оксида, сульфида, нитрида и фосфида германия и восстановленного оксида германия с разным содержанием активной фазы. Показана возможность использования данных материалов в составе анодов литий-ионных аккумуляторов [2,3]. Были достигнуты значения удельной электрохимической емкости сравнимые с теоретической, рассчитанные на основе содержания германия, при 100 мА г⁻¹, (т. е. 2595 против 2465 мАч г⁻¹ для Ge_3N_4 и 1790 против 1850 мАч г⁻¹ для GeP) [2]. Анод на основе GeS_2 -rGO продемонстрировал исключительную стабильность на протяжении 1000 циклов, с зарядными емкостями, превышающими 1220 и 870 мАч г⁻¹ при скоростях 2 и 5 А г⁻¹ соответственно.

[1] D.A. Grishanov, A.V. Churakov, A.G. Medvedev, A.A. Mikhaylov, O. Lev, P.V. Prikhodchenko. *Inorg. Chem.*, **2019**, 58, 1905–1911.

[2] A.A. Mikhaylov, A.G. Medvedev, D.A. Grishanov, T.M. Fazliev, V. Chernyshev, E.A. Mel'nik, T.A. Tripol'skaya, O. Lev, P.V. Prikhodchenko. *Int. J. Mol. Sci.*, **2023**, 24, 6860.

[3] D.A. Grishanov, V.A. Nikolaev, J. Gun, A.A. Mikhaylov, A.G. Medvedev, P.V. Prikhodchenko, O. Lev. *J. Colloid Interface Sci.*, **2024**, 660, 780-791.

Благодарности - Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 22-13-00426-П

e-mail: mikhaylov.alex.chem@gmail.com

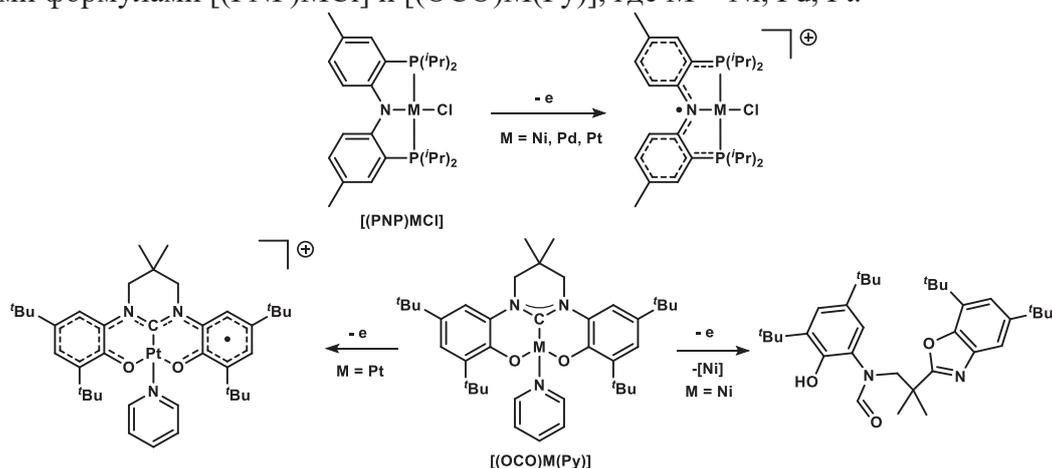
МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСЫ НИКЕЛЕВОЙ ПОДГРУППЫ С НЕИННОЦЕНТНЫМИ ПИНЦЕРНЫМИ ЛИГАНДАМИ: КАТАЛИЗАТОРЫ И ЭЛЕКТРОАКТИВНЫЕ СИСТЕМЫ

И.К. Михайлов^a, З.Н. Гафуров^a, Н.В. Белкова^b, Д.Г. Яхваров^a

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

^b ИИЭОС РАН, ул. Вавилова, 28 стр. 1, 119334 Москва, Россия

В последние годы наблюдается активное развитие исследований комплексов переходных металлов с неинноцентными лигандами, что обусловлено широким спектром их практически значимых свойств [1]. В данной работе представлены результаты изучения электрохимических характеристик и структурных особенностей пинцерных комплексов металлов никелевой подгруппы, содержащих редокс-активные лиганды. Особое внимание уделено синтезу и характеристике новых соединений с общими формулами [(PNP)MCl] и [(OCO)M(Py)], где M = Ni, Pd, Pt.



Комплексные исследования методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) в сочетании с *in situ* УФ-видимой и ЭПР-спектроскопией позволили установить существенные различия в механизмах окисления изучаемых комплексов. Для соединений типа [(PNP)MCl] процесс окисления приводит к образованию стабильных катионных аминил-радикальных форм с преимущественной локализацией неспаренного электрона на азотном центре лиганда. В случае комплексов [(OCO)M(Py)] окисление сопровождается формированием феноксил-радикальных производных, где неспаренный электрон делокализован по фенольным фрагментам лиганда [2]. Полученные радикальные комплексы продемонстрировали выраженную каталитическую активность в нескольких важных процессах: электрокаталитическое окисление труднорастворимых этаноламинов, электровосстановление протонов и в процессах гидросилилирования ненасыщенных соединений [3].

[1] A.A. Kagilev, Z.N. Gafurov, D.G. Yakhvarov, et al. *J. Electroanal. Chem.*, **2024**, 956, 118084.

[2] I. K. Mikhailov, Z.N. Gafurov, A.A. Kagilev, D.G. Yakhvarov, et al. *Catalysts*, **2023**, 13, 1291.

[3] Z.N. Gafurov, I.K. Mikhailov, A.A. Kagilev, D.G. Yakhvarov, et al. *Inorg. Chim. Acta.*, **2025**, 578, 122522.

Благодарности – Исследование выполнено за счет гранта Министерства науки и высшего образования Российской Федерации для реализации крупных научных проектов по приоритетным направлениям развития науки и техники (№ 075-15-2024-646).

e-mail: tiimhaylov@bk.ru

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЛАКТИДА НА АЛКОКСИДНЫХ КОМПЛЕКСАХ МЕТАЛЛОВ 2-ОЙ ГРУППЫ

А.Г. Морозов^{a,b}, А.В. Черкасов^a, В.М Макаров^{a,b}, И.Л. Федюшкин^{a,b}

^aИнститут металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук,
Нижний Новгород, ул. Тropicина 49

^bНижегородский государственный педагогический университет им. Козьмы Минина,
Нижний Новгород, ул. Ульянова 1

$(\text{dpp-bian})^{2-}\text{Mg}^{2+}(\text{thf})_3$ (**1**) (dpp-bian = 1,2-бис[(2,6-диизопропилфенил)имино]аценафтен; thf = тетрагидрофуран) является очень активным катализатором полимеризации лактида. При этом природа каталитически активных частиц до настоящего времени не была установлена. Для подтверждения гипотезы о том, что истинной каталитической частицей является алкокси-производное мы синтезировали изопророксиды магния и кальция, $[(\text{dpp-bian})^{1-}\text{Mg}^{2+}(\mu\text{-OPr}^i)]_2$ (**3**) и $[(\text{dpp-bian})^{1-}\text{Ca}^{2+}(\mu\text{-OPr}^i)_2\text{Ca}^{2+}(\text{thf})(\text{dpp-bian})^{1-}]$ (**4**) и исследовали их каталитическую активность. Установлено, что каталитическая активность соединений **3** и **4** близка активности исходного комплекса **1**, который, в отличие от **3** и **4**, содержит не анион-радикал dpp-bian , а его дианион. Это является косвенным подтверждением того, что при взаимодействии соединения **1** с лактидом образуются каталитически активные алкокси-производные.

Благодарности - Государственное задание Министерства просвещения Российской Федерации № 073-00056-25-00 на выполнение в 2025 г. научно-исследовательской работы по теме «Новые гибридные биосовместимые (co)полимеры для медицины»

e-mail: morozov@iomc.ras.ru

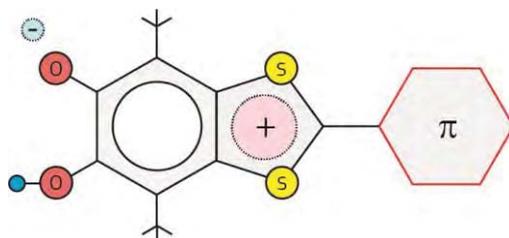
МЕЗОИОННЫЕ КАТЕХОЛПРОИЗВОДНЫЕ: КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ УПАКОВКА И ИХ СВОЙСТВА

С.В. Норков¹, В.А. Куропатов¹

¹ Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН
Нижний Новгород, ул. Тropicина 49

Синтез функциональных органических электроактивных молекул и изучение их транспортных свойств является предметом интенсивных исследований. Этот интерес обусловлен не только фундаментальной научной ценностью, но и перспективами применения в органической электронике. Разработка высокопроизводительных межслойных покрытий имеет решающее значение для оптимизации функциональности электронных устройств. Недавние исследования показали, что органические полупроводники с цвиттер-ионными функциональными группами являются перспективными межслойными материалами для управления выходной работой катода в оптоэлектронных устройствах [1].

В работе исследуются катехолпроизводные, содержащие одновременно в своем составе конденсированный ароматический заместитель, а также 1,3-дитиолиевый фрагмент. Показана взаимосвязь оптических и структурных свойств в ряду заместителей фенил – нафтил - антраценил, вызванных увеличением угла поворота заместителя относительно остальной части молекулы [2]. На основе синтезированных соединений получены и структурно охарактеризованы соли с различными противоионами. Продемонстрирована возможность получения сокристаллизатов катехолпроизводных цвиттер-ионной формы с ее солью.



[1] Y. Liu, Z.A. Page, T.P. Russell, T. Emrick, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, 54, 11485-11489.

[2] S. V. Norkov, S. G. Makarov, E. V. Baranov, G. K. Fukin, G. V. Romanenko, V. A. Kuropatov, *Russ. J. Gen. Chem.*, **2025**, 95 (7), 1804-1816.

Благодарности - Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 24-73-00240.

e-mail: norkov@iomc.ras.ru

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИ-(N-ВИНИЛ-3(5)-МЕТИЛПИРАЗОЛА) СОДЕРЖАЩИХ ХЛОРИД КОБАЛЬТА (II)

Н. Овчинников^a, А. Рыбьян^a, А. Лебедева^a, П. Калле^b, Н. Борисова^{a,b}, Ю. Биличенко^a

^aРоссийский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

^bМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

Введение комплексов переходных металлов может оказывать существенное влияние на механизм полимеризации. Примером могут служить ионно-координационная полимеризация, использующая комплексы титана, металлоценные комплексы, постметаллоценные комплексы поздних переходных металлов, полимеризация ATRP и метатезисная полимеризация. Все перечисленные виды полимеризаций претерпевают серьёзное изменение механизма реакции полимеризации при введении долей комплексов переходных металлов. Блочную полимеризацию N-винил-3(5)-метилпиразола (N-ВП) проводили с добавлением и без добавления хлорида кобальта (II) в присутствии азобисизобутиронитрила (ДАК) 1 масс. % от массы мономера в качестве инициатора при 70°C в течении 4-х часов (Рис.1). Структура синтезированных полимеров исследована методами ИК-спектроскопии и РСА.

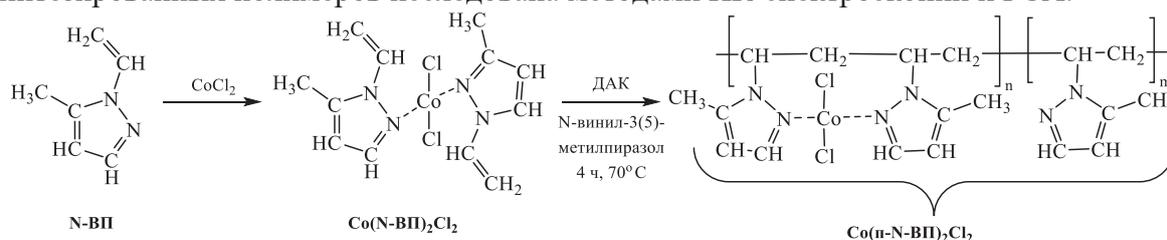


Рис. 1. Полимеризация N-винил-3(5)-метилпиразола с добавлением CoCl_2

Присутствие в реакционной смеси CoCl_2 влияет на ход протекания полимеризации N-ВП. Зависимость характеристической вязкости растворов полимеров N-ВП от температуры полимеризации представляет собой убывающую кривую из-за реакции деполимеризации. При этом скорость реакции полимеризации N-ВП в присутствии CoCl_2 имеет постоянное значение в диапазоне исследованных температур.

Скорость нарастания логарифмической вязкости имеет пиковое значение для полимеризации N-ВП при 60°C, при этом вискозиметрическая константа скорости линейно возрастает с увеличением температуры, а в случае полимеризации с хлоридом кобальта (II) скорость нарастания вязкости и вискозиметрическая константа скорости принимает постоянное значение при 60 °C.

Через 20 минут после начала полимеризации концентрация мономера в системе с CoCl_2 составляет $4,9 \text{ г} \cdot 10^6/\text{мл}$, без CoCl_2 – $3,1 \text{ г} \cdot 10^6/\text{мл}$, определенная методом УФ-спектроскопии. В то же время, конверсия по мономеру в системе с CoCl_2 достигает более высоких значений – 93%, в системе без CoCl_2 – 85%. Скорость полимеризации в системе с CoCl_2 существенно ниже, чем без CoCl_2 , что было обнаружено по зависимости концентрации мономера от времени полимеризации.

Таким образом показано, что добавление CoCl_2 приводит к координации в тетраэдрический комплекс $\text{Co}(\text{N-VP})_2\text{Cl}_2$, который в последствие приводит к изменению кинетики полимеризации N-винил-3(5)-метилпиразола: образование комплекса способствует уменьшению скорости протекания полимеризации.

ОБРАЗОВАНИЕ *транс*-ДИГИДРОКАРВОНА В ХОДЕ ГИДРИРОВАНИЯ КАРВОНА НА Pd/Al₂O₃

Т. Осадчая, А. Афинеевский

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

Селективное гидрирование >C=C< -связи карвона применяют для синтеза дигидрокарвона, ценного интермедиата и ингредиента, широко используемого в пищевой и парфюмерной промышленности для получения различных коммерческих композиций душистых веществ и феромонов [1,2]. Дигидрокарвон имеет два диастереомера (*транс*- и *цис*-), которые хорошо различаются хроматографически [3]. Причём преимущественно получают и используют *транс*-дигидрокарвон [3].

Карвон представляет собой моноциклический монотерпеноид, содержащий *экзо*- и *эндо*- двойные связи «углерод–углерод» (>C=C<) и карбонильную группу (>C=O). Себестоимость карвона низкая, так как обычно он производится путём биопреобразования отходов цитрусовых или паровой перегонки масла мяты [4]. В [5] показано, что в условиях конкурирующих маршрутов присоединения водорода по двойным связям >C=O, >C=C< изопропенильного заместителя и >C=C< -связи, сопряженной с карбонильной группой, происходит преимущественное присоединение по последней группе [3]. Впервые было проведено исследование жидкофазного гидрирования карвона на катализаторе Pd/Al₂O₃ (*d* = 3.0 нм) под давлением до 20 атмосфер в температурном интервале от 273 до 323 К в полярных и неполярных растворителях.

На основании анализа полученных данных доказано, что при атмосферном давлении и температурах до 323 К на Pd/Al₂O₃ достигнут выход по дигидрокарвону ниже, чем на золотых катализаторах (в частности Au/TiO₂ [3,4]), однако созданные условия являются более выгодными для промышленного производства, так как палладиевые катализаторы дешевле золотых, а мягкие условия реакции более удобны. При сравнении с другими литературными данными [2,5], где также как и в настоящей работе был использован (-)-карвон, полученные результаты превосходят литературные на (43% против 30%).

Установлено, что селективность зависит преимущественно от природы растворителя и температуры. Повышение давления не приводит к заметному росту селективности по дигидрокарвону, однако увеличивает выходы побочных продуктов. А при достижении давления 35 атмосфер, селективность по дигидрокарвону снижалась.

Наибольший интерес представляет получение дигидрокарвона в этаноле Pd/Al₂O₃ при температуре 273 К и двух вариантах давления. Первый вариант - при P=20 атм достигается наибольшая селективность – 43%. Второй вариант – при атмосферном давлении, несмотря на меньший выход (40%), здесь есть два преимущества. Первое заключается в том, что это мягкие условия, а значит это более доступно. Второе заключается в том, что побочным продуктом является только одно соединение (карвотанацетон), а остальные в небольших количествах, что упрощает процесс очистки дигидрокарвона.

В условиях, приближенных к промышленным, палладиевый катализатор демонстрирует перспективные характеристики при более мягких условиях по сравнению с золотосодержащими аналогами. Следовательно, использование Pd/Al₂O₃ в полярных растворителях, особенно в этаноле при 273 К и давлении до 20 атм, является предпочтительным для селективного синтеза *транс*-дигидрокарвона.

Таким образом, можно рекомендовать рекомендуемые условия образования дигидрокарвона – полярные растворители, давление до 20 атмосфер, температуры до 273К.

[1] Fahlbusch K.-G., Hammerschmidt F.-J., Panten J., Pickenhagen W., Schatkowski D., Bauer K., Surburg H., *Flavors and fragrances Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co KGaA, Weinheim, **2003**, 15, 73—198.

[2] Ishmuratov G.Y., Yakovleva M.P., Valeeva E.F., Vydrina V.A., Tolstikov G.A., *Russian Journal of Bioorganic Chemistry*, **2012**, 38, 667—688.

[3] Demidova Yu.S., Suslov E.V., Simakova O.A., Simakova I.L., Volcho K.P., Salakhutdinov N.F., Murzin D.Yu., *Catalysis Today*, **2015**, 241, 189—194.

[4] Bicas J.L., Dionísio A.P., Pastore G.M. Bio-oxidation of terpenes: an approach for the flavor industry, *Chem. Rev.*, **2009**, 109, 9, 4518–4531.

[5] Milone C., Ingoglia R., Pistone A., Neri G., Frusteri F., Galvano S., *Journal of Catalysis*, **2004**, 222, 348-356.

Благодарности - Работа выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда №25-23-20064.

e-mail: osadchayatyu@gmail.com, afineevskii@yandex.ru

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ БИНАРНЫХ ТРЕХВАЛЕНТНЫХ ИОДИДОВ ЛАНТАНОИДОВ $\text{Ln}^{3+}(\text{e})\text{-I}_2$

Бухвалова С.Ю., Фагин А.А., Остросаблин А.Н., Бочкарев М.Н.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт
металлоорганической химии им. Г. А. Разуваева Российской академии наук,
Нижний Новгород, Россия*

С целью изучения реакционной способности бинарных трехвалентных диiodидов лантаноидов проведены их реакции с феноксидами натрия и калия, нафталином и дифенилацетиленом. Для всех реакций использовались иодиды LnI_2 , полученные сжиганием смеси соответствующего лантаноида и иода с увеличением избытка взятого металла и дополнительным прогреванием реакционной смеси.

Диiodиды LnI_2 ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Tb}$) вступают в реакцию с феноксидом натрия в отсутствие растворителя при нагревании до 360°C . В ходе реакции образуются соединения состава $[\text{Ln}(\text{OPh})\text{I}_2][\text{NaI}](\text{DME})_2$. Предполагается, что данные соединения являются ат-комплексами, образовавшимися в результате диспропорционирования первоначально образовавшихся продуктов состава $[\text{Ln}(\text{OPh})\text{I}](\text{DME})_x$. Реакция LnI_2 ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Gd}$) с феноксидом калия идет в растворе ДМЭ при комнатной температуре с образованием соединений состава $[\text{Ln}(\text{OPh})_3][\text{KI}](\text{DME})_3$. Состав полученных соединений подтверждается элементным анализом, данными ИК спектроскопии и магнитных измерений.

Диiodиды LnI_2 ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Gd}, \text{Tb}$) вступают в реакцию с дифенилацетиленом в отсутствие растворителя при нагревании до 300°C . В ходе реакции образуется смесь продуктов, содержащая цис- и транс-стильбены, 1,2-дифенилэтан, гексафенилбензол.

Реакция LnI_2 ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Gd}, \text{Tb}$) с нафталином идет как в растворе ДМЭ при комнатной температуре, так и в отсутствии растворителя при 300°C . В обоих случаях из реакционной смеси выделен только один продукт - 3,3',4,4'-тетрагидро-1,1'-динафталин - с выходом менее 5 % из расчета на взятый в реакцию нафталин.

Благодарности - Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 24-73-00102).

e-mail:sv-4.4.1991@iomc.ras.ru

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПРОСТРАНСТВЕННО-ЭКРАНИРОВАННЫХ ФЕНОЛОВ И ПИРОКАТЕХИНОВ С ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМ ФРАГМЕНТОМ

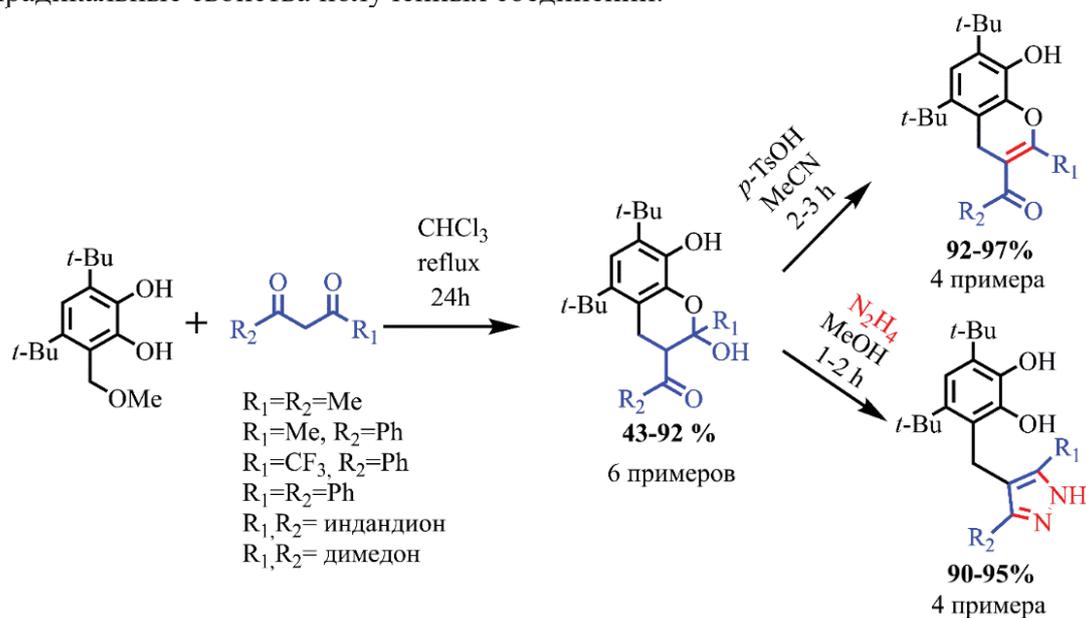
А.А. Пашков, М.В. Арсеньев

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

Пространственно-экранированные фенолы и пирокатехины находят широкое применение как ингибиторы радикальных процессов, а также как редокс-активные лиганды в координационной химии.

Синтез модифицированных пространственно-экранированных фенолов и пирокатехинов можно осуществить двумя способами. Сначала ввести в бензольное кольцо желаемые заместители, а затем объёмные алкильные. Либо наоборот, сначала получить пространственно-экранированный фенол, а затем осуществить дальнейшую модификацию. Первый способ ненадёжен из-за образования сложной для разделения смеси продуктов, для осуществления второго в молекуле уже должны быть группы способные к модификации. Использование 6-метоксиметил-3,5-ди-трет-бутилпирокатехина позволяет осуществить превращение по второму пути. Так при нагревании происходит отщепление молекулы метанола с образованием *орто*-хинон-метида, который способен вступать в реакции гетеро-Дильса-Альдера с образованием производных бензопирана или сопряженному 1,4-присоединению, что открывает широкий простор для осуществления модификации.

В данной работе рассмотрены реакции 6-метоксиметил-3,5-ди-трет-бутилпирокатехина с различными 2,4-ди-карбонильными соединениями для получения производных 8-гидроксихромена, которые были использованы для получения 8-гидрокси-4Н-хроменов, катехолпиразолов и биспирокатехинов с фрагментом пространственно-экранированного фенола. Были изучены электрохимические и антирадикальные свойства полученных соединений.



СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СВОЙСТВ КУРКУМИНОИДОВ ДИФТОРИДА БОРА И ИХ АНАЛОГОВ

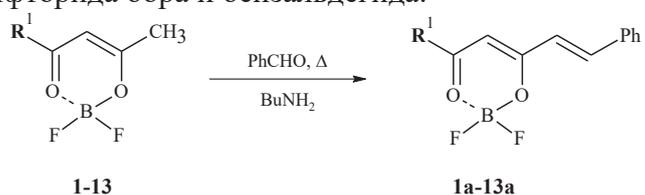
З. Пузырьков^а, И. Свистунова^а, Е. Федоренко^б

^аФГАОУ ВО «Дальневосточный федеральный университет», Владивосток, Россия

^бФГБУН Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия

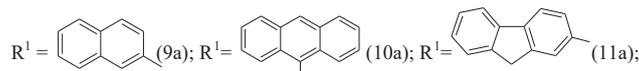
β -Дикетонаты дифторида бора с развитой π -системой сопряжения привлекают внимание исследователей в качестве органических красителей [1], светодиодов [2], флуоресцентных сенсоров [3], применяются в лазерной технике [4].

Нами была получена серия аналогов куркуминоидов дифторида бора **1a-13a** на основе ароилацетонатов дифторида бора и бензальдегида.



$R^1 = \text{Ph-}$ (1a); $R^1 = 4\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-}$ (2a); $R^1 = 4\text{-Et-C}_6\text{H}_4\text{-}$ (3a);

$R^1 = 3,4\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_3\text{-}$ (4a); $R^1 = 2,5\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_3\text{-}$ (6a); $R^1 = 4\text{-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4\text{-}$ (7a);



$R^1 = \text{Ph-Ph-}$ (12a); $R^1 = \text{Ph-CH=CH-Ph-}$ (13a)

Схема синтеза соединений **1a-13a**

Было показано для ряда 1-арил(гетарил)-5-фенилпента-2,4-диен-1-онатов дифторида бора (**1a-13a**) наблюдается сходное распределение электронной плотности на ВЗМО и НСМО. Для ВЗМО электронная плотность равномерно распределена по молекуле, а НСМО локализована на хелатном цикле. Введение алкильных (σ -донорных) заместителей в фенильное кольцо хелатов (**1a-6a**) незначительно увеличивает квантовый выход и смещает батохромно спектры люминесценции. В ряду комплексов с алкильными заместителями для **6a** наличие метильной группы в *орто*-положении фенильного заместителя, которая препятствует плоскому строению молекулы, способствует увеличению стокова сдвига и ослаблению люминесценции. Введение π -донорных заместителей приводит к заметному батохромному сдвигу и увеличению стокова сдвига в спектрах люминесценции. При переходе от σ -донорных заместителей в фенильном кольце к π -донорным заместителям квантовый выход люминесценции увеличивается от 0,03 до 0,22. Максимальным стоковым сдвигом и высоким квантовым выходом люминесценции обладает комплекс со стильбеновым заместителем (**13a**), имеющий наиболее протяженную π -систему и максимальной эффективностью переноса заряда.

[1] J. Chen, A. Bughart, A. Derecskei-Covacs, J. Org. Chem, **2000**, 65, 2900-2906.

[2] H.-Y. Chen, C.-S. Liu, Y. Chi, Adv. Funct. Mater, **2005**, 15, 567-574.

[3] T. Han, J. W. Y. Lam, Chem. Commun, **2013**, 49, 4848-4850.

[4] E. Cogne-Laage, J.F. Allemand, O. Ruel, Chem. Eur. J, **2004**, 10, 1445-1455.

Благодарности – научному руководителю Свистуновой И. и научному консультанту Федоренко Е.

e-mail: puzyrkov.zn@dvfu.ru

ПОЛИЯДЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ РЗМ С АРИЛБОРОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ КАК ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

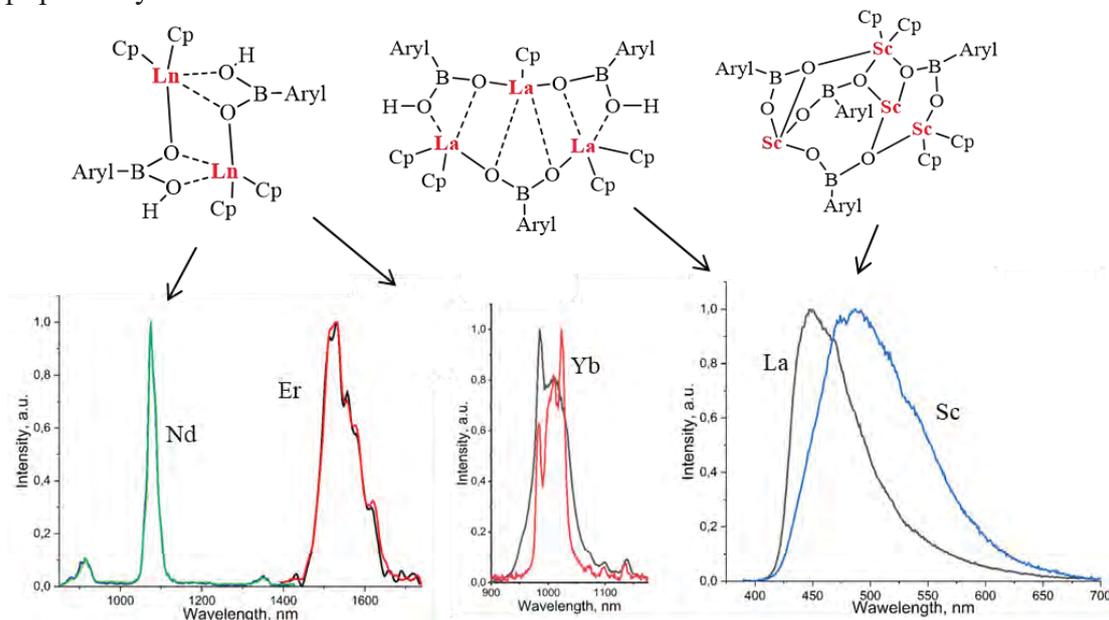
А.Ф. Рогожин, С.К. Полякова, Т.В. Балашова, Е.В. Баранов, М.Н. Бочкарев

ИМХРАН, Нижний Новгород, Россия

Актуальность создания люминесцентных материалов объясняется широкими потенциальными возможностями их практического применения, к числу которых относятся оптоэлектронные телекоммуникационные системы, лазерные источники, биоагенты для диагностики и терапии. В качестве таких материалов используются люминесцентные комплексы лантаноидов благодаря их уникальным физико-химическим и оптическим свойствам. Эффективность излучения Ln^{3+} во многом зависит от органических лигандов, передающих энергию возбуждения на ионы лантаноидов.

Комплексы РЗМ с нафтил-, антраценил- и пиренилбороновыми кислотами синтезированы по реакциям Cp_3Ln с $ArylB(OH)_2$. В зависимости от атома металла полученные соединения являются димерами, тримерами и тетрамерами, в которых атомы лантаноидов координированы терминальными Cp-группами и связаны между собой мостиковыми фрагментами арилбороновых кислот.

Комплексы скандия и лантана обнаружили яркую эксимерную эмиссию в области 350-650 нм, возникающую в результате коротких межмолекулярных взаимодействий соседних молекул. Тип взаимодействий определяет положение максимума люминесценции. Комплексы неодима, эрбия и иттербия обнаружили металл-центрированную эмиссию в ближней ИК-области.



Благодарности - Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 24-23-00206).

e-mail: atonrog@iomc.ras.ru

COMPLEXES OF YTTRIUM(III)- AND SOME LANTHANIDE(III) PERCHLORATES WITH 4-AMINOANTIPYRINE: SYNTHESIS AND PROPERTIES

N. Rukk^a, N. Kabernik^b, G. Buzanov^c, L. Kuzmina^c, A. Kubasov^c and V. Lazarenko^d

^aMendeleev Russian University of Chemical Technology, Moscow, RUSSIA

^bLomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, RTU MIREA, Moscow, RUSSIA

^cKurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences,
Moscow, RUSSIA

^dNational Research Center "Kurchatov Institute", Moscow, RUSSIA

The need to reduce toxic side effects and expand the spectrum of action of platinum-based drugs has led to consideration of the anticancer potential for complex compounds of transition metals with bioactive ligands, since these complexes are of special interest as promising anticancer drugs of a new generation [1, 2].

The present work is devoted to synthesis and consideration of structure and properties for complex compounds $[M(\text{AAP})_6](\text{ClO}_4)_3$ ($M = \text{Pr}$ (**1**), Y (**2**)), (AAP is 4-aminoantipyrine) in comparison with a preliminary studied $[\text{Pr}(\text{AP})_6](\text{ClO}_4)_3$ (**3**) (AP – antipyrine). The target compounds were prepared from $M(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, ($M = \text{Pr}$ (**1**), Y (**2**)) and a ligand taken in a molar ratio of 1:3 in an acetonitrile-dichloromethane (1:1 in vol.) mixture. The prepared complexes were identified by the powder-, single crystal XRD analysis, and using the IR-, ESI-spectroscopy data. The compounds (**1**, **2**) crystallize in a trigonal system, sp. gr. R-3 ($a = b = 13.9327(4)$, $c = 33.1320(15)$ Å, $\alpha = \beta = 90$, $\gamma = 120^\circ$, $V = 5569.9(3)$ Å³ for (**1**); $a = b = 13.7976(19)$, $c = 33.032(7)$ Å, $\alpha = \beta = 90$, $\gamma = 120^\circ$, $V = 5445.9(19)$ Å³ for (**2**)) and are isostructural with the compound (**3**) [3].

When attempting to obtain 4-AAP complexes with neodymium and lutetium perchlorates from a mixture of acetone-dichloromethane (1:1 in vol.), caramel-coloured plate crystals of the respective protonated Schiff base perchlorate with the composition $[(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{NH}(\text{C}_2(\text{CH}_3)_2\text{N}_2(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CO})(\text{ClO}_4)]$ (**4**) ($[\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{O}](\text{ClO}_4)$) were formed. This compound is crystallized in a monoclinic system (sp. gr. P2₁/c, $a = 12.2161(13)$, $b = 7.1914(6)$, $c = 18.1023(18)$ Å, $\alpha = \gamma = 90$, $\beta = 99.297(4)^\circ$, $V = 1569.4(3)$ Å³), studies on the latter compound properties being in progress.

[1] N.S. Rukk, G.A. Buzanov, N.S. Kabernik, L.G. Kuzmina, N.N. Efimov, R.S. Shamsiev, V.A. Lazarenko, T.V. Ivanova, E.I. Kozhukhova, S.K. Belus, V.M. Retivov and A.I. Ivanova, *Inorg. Chim. Acta*, **2024**, 566. Article ID 122007.

[2] N.S. Rukk, D.V. Albov, R.S. Shamsiev, S.N. Mudretsova, G.A. Davydova, G.G. Sadikov, A.S. Antsyshkina, V.V. Kravchenko, A.Yu. Skryabina, G.N. Apryshko, V.V. Zamalyutin and E.A. Mironova, *Polyhedron*, **2012**, *44*, 124-132.

[3] N. Rukk, D. Albov, R. Shamsiev, G. Davidova, A. Skryabina, G. Apryshko, V. Zamalyutin and E. Mironova, *Chem. Listy*, **2012**, *106*, 991

e-mail: roukkn@inbox.ru, kabernik.nikita@yandex.ru

НОВЫЕ АСПЕКТЫ ЭЛЕКТРОННО-КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В МОЛЕКУЛАХ 3d-МЕТАЛЛОЦЕНОВ

Е. Рычагова, С. Кетков

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

Металлоцены представляют собой важнейший класс комплексных металлоорганических соединений, играющих ключевую роль в различных областях фундаментальной и прикладной химии. Их уникальные свойства обусловлены низкими энергиями ионизации (IE), которые можно варьировать путем введения заместителей в циклопентадиенильные кольца. Очень точную информацию об адиабатической энергии ионизации IE_{ad} нейтральных молекул дают спектры масс-селективной пороговой ионизации (МАТИ). Моделирование колебательной структуры экспериментальных спектров МАТИ методами DFT позволяет подобрать уровень расчета, адекватно описывающий вибронные взаимодействия в нейтральных молекулах и ионах.

В работе представлены первые результаты квантово-химического исследования электронно-колебательных взаимодействий в молекулах 3d-металлоценов Cp_2M и $(Cp')(Cp)M$ ($M = Co, Ni^+$; $Cp = \eta^5-C_5H_5$, $Cp' = \eta^5-C_5H_4Me$). Для описания структурных и электронных превращений, сопровождающих отрыв электрона от металлоценов, были использованы различные уровни вычислений DFT (BPW91/TZVP, B3PW91/6-311++G(d,p), B3LYP/6-311++G(d,p), TPSSH/6-311+G(d,p)) и CCSD (CCSD/cc-pVDZ, CCSD/cc-pVTZ, CCSD(T)/cc-pVTZ). Верификация результатов расчетов проводилась путем сопоставления с экспериментальными МАТИ-спектрами кобальтоцена и метилкобальтоцена [1, 2].

Впервые рассчитаны параметры расщепления поверхности потенциальной энергии в результате электронно-колебательных взаимодействий и исследованы их изменения при введении метильной группы в Cp-лиганд металлоцена. Результаты, полученные в ходе данной работы, расширяют представления об электронном строении металлоценов и эффектах заместителей в сэндвичевых комплексах.

[1] S. Y. Ketkov and H. L. Selzle, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, *51*, 11527-11530.

[2] S. Ketkov, S.-Y. Tzeng, E. Rychagova, A. Lukoyanov, W.-B. Tzeng, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2024**, *26*, 1046-1056.

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

e-mail: alesch2003@mail.ru

АНТИМИКРОБНАЯ АКТИВНОСТЬ ПОЛИЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ

О.В. Салищева

Кемеровский государственный университет, Кемерово, Россия

Инфекционные заболевания представляют собой серьезную проблему во всем мире. Растущая устойчивость различных патогенов к противомикробным препаратам снижает эффективность существующих лекарств и профилактического лечения, тем самым актуализируя бесконечный поиск новых лекарств. Широко изучены различные классы антибактериальных агентов, таких как антибиотики, антиоксидантные биологически активные вещества, антимикробные наночастицы, нанокомпозитные материалы, биополимеры, мицеллярные системы и растительные экстракты [1].

Многие бактериальные патогены развили устойчивость к антибиотикам, что привело к инфекциям, которые нельзя лечить обычными антибиотиками. Новые антимикробные агенты, не являющиеся антибиотиками, например наночастицы серебра или новые антимикробные белки, могут связывать и окислять тиольные группы, блокировать репликацию ДНК, изменять экспрессию бактериальных генов и денатурирующих ферментов, индуцировать активные виды кислорода или повреждать бактериальные мембраны. Металлы могут образовывать сложные биологически активные биополимеры с антимикробными и противоопухолевыми свойствами. Биополимеры и мицеллярные системы с их способностью проникать через биологические мембраны могут доставлять комплексы металлов в клетки. Лекарственные средства на основе комплексов с органическими лигандами проявляют больший антимикробный эффект по сравнению с органическими фармацевтическими средствами. Комплексообразование обеспечивает синергический эффект между органическим лигандом и комплексообразующим агентом. Хелаты платины, железа, иридия, родия, рутения, палладия, кобальта и никеля имеют репутацию эффективных терапевтических агентов. Металлсодержащие активные центры со стабильной, инертной и нетоксичной природой довольно редко встречаются в биологических системах. Своей активностью они обязаны биодоступности комплексов. Препараты на основе комплексов металлов облегчают транспорт органических лигандов к бактериальной клетке. Палладиевые комплексы оказались высокоэффективными против устойчивых форм микроорганизмов.

Полиядерные комплексы платины доказали свою биологическую и антимикробную активность. Причем полиядерные соединения обладают свойствами, отличающимися от свойств свободных лигандов и мономерных комплексов. Природа лиганда и его координация изменяют термодинамическую стабильность, кинетическую лабильность и липофильные свойства комплекса, а также реакционную активность центрального атома. При образовании ковалентной связи с бактериальной ДНК активных центров, блокирующих действие бактериальных клеток, получается новый тип аддуктов ДНК, который полностью отличается от типа моноядерных комплексов. В сочетании с другими антибактериальными средствами полиядерные комплексы металлов обеспечивают синергический эффект, что делает их перспективными объектами дальнейших исследований.

[1] O. Salishcheva, A. Prosekov, *Foods and Raw Materials*, 2020, 8(2), 298-311.

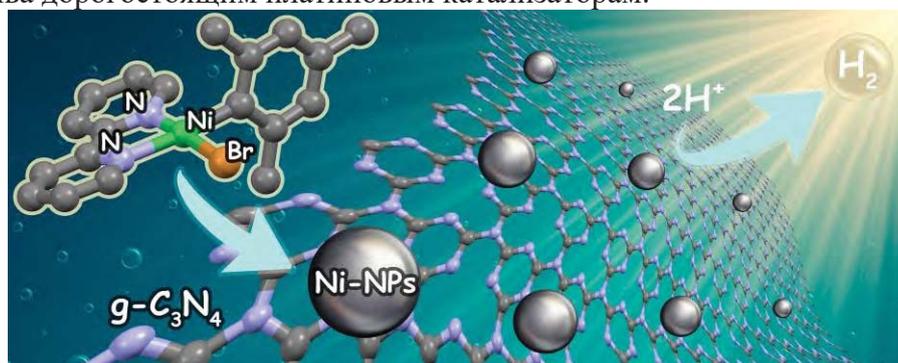
СИНТЕЗ И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ НИКЕЛЬ-МОДИФИЦИРОВАННОГО НИТРИДА УГЛЕРОДА $g\text{-C}_3\text{N}_4$ В РЕАКЦИИ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА

И.Ф. Сахапов¹, З.Н. Гафуров¹, А.В. Журенко², Е.А. Козлова², Д.Г. Яхваров¹

¹Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанский научный центр РАН, ул. Академика Арбузова, 8, 420088 Казань, Россия

²Федеральный исследовательский центр, Институт катализа имени Г. К. Борескова СО РАН, пр-т Академика Лаврентьева, 5, 630090, Новосибирск, Россия

В условиях роста экологических проблем и дефицита традиционных источников энергии, поиск устойчивых и чистых технологий производства энергии становится одной из ключевых задач современной науки. В этом контексте производство «зеленого» водорода через фотохимическое разложение воды под действием солнечного света является одним из самых перспективных направлений. Никельсодержащие системы рассматриваются как экономически выгодная альтернатива дорогостоящим платиновым катализаторам.



В представленной работе был использован никельорганический комплекс $[\text{NiBr}(\text{Mes})(\text{bpy})]$ (Mes = 2,4,6-триметилфенил, bpy = 2,2'-бипиридин) для *in situ* модификации графитоподобного нитрида углерода $g\text{-C}_3\text{N}_4$ с целью повышения его активности в реакции выделения водорода под действием видимого света. Показано, что при освещении $\lambda = 410$ нм происходит *in situ* восстановление никеля до высокодисперсных частиц Ni^0 и NiO на поверхности $g\text{-C}_3\text{N}_4$, что приводит к значительному увеличению скорости выделения водорода — в 5 раз по сравнению с традиционно синтезированным 1% $\text{Ni}/g\text{-C}_3\text{N}_4$.

Данный подход открывает новые возможности для создания эффективных и недорогих фотокатализаторов на основе $g\text{-C}_3\text{N}_4$ и никелевых комплексов, способных работать в мягких условиях без использования благородных металлов. Полученные результаты имеют важное значение для дальнейшего развития технологий получения «зеленого» водорода и могут быть использованы в промышленных масштабах.

[1] I.F.Sakhapov, A.V. Zhurenok, Z.N. Gafurov, E.A. Kozlova, D.G. Yakhvarov, et al. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2025, 152, 150125.

Благодарности - Работа поддержана грантом Министерства науки и высшего образования РФ на проведение крупных научных проектов по приоритетным направлениям научно-технологического развития (проект № 075-15-2024-646). Исследование фотокатализаторов методами РФА, СДО, РФЭС и ПЭМ проведено с использованием оборудования ЦКП «Национальный центр исследования катализаторов» (ИК СО РАН, Новосибирск).

e-mail: sakhapovilyas@mail.ru

ОКИСЛЕНИЕ ПРОСТРАНСТВЕННО-ЭКРАНИРОВАННЫХ КАТЕХОЛФЕНОЛОВ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОТРАНСФОРМАЦИИ ОКИСЛЕННЫХ ФОРМ ПОД ДЕЙСТВИЕМ УФ-ИЗЛУЧЕНИЯ

Тараканова А.Е.^а, Арсеньев М.В.^а, Чесноков С.А.^а

^аФедеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук, Нижний Новгород, Россия

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 [1]. 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.

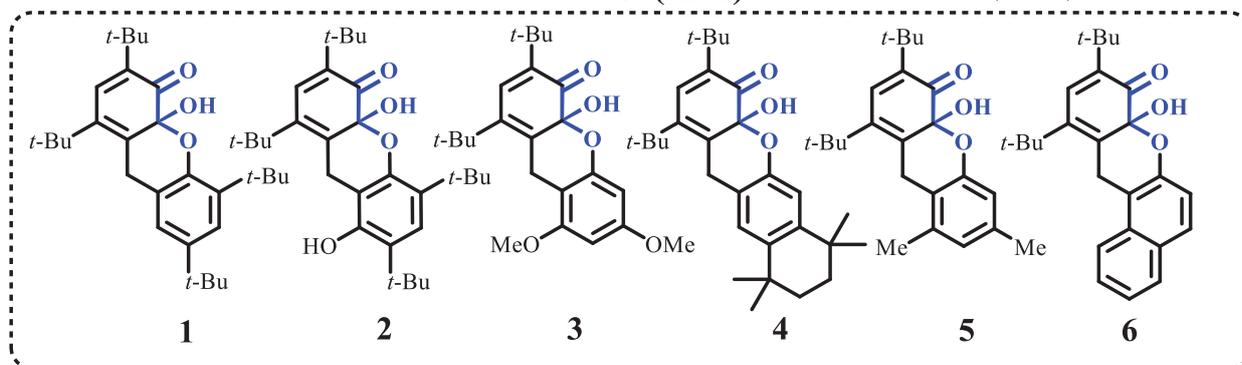
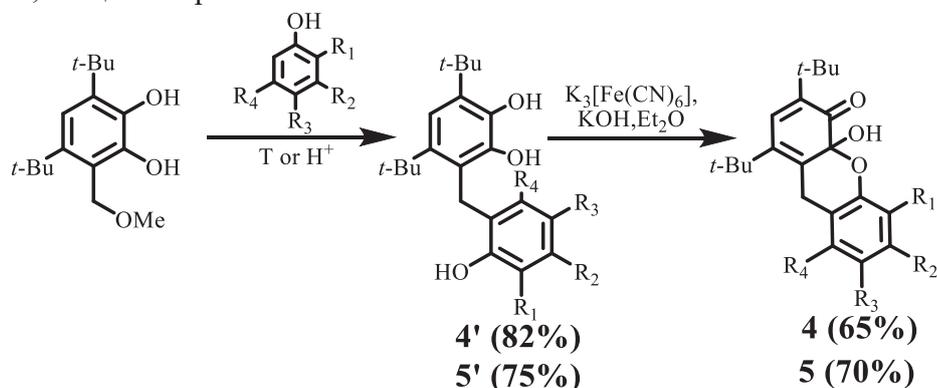


Схема 1

В ходе работы были получены сверхзатрудненные полифенолы и их окисленные формы, 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-метилметоксипирокатехина за счет генерируемых из катехолэфира реакционноспособных электрофильных о-хинонметидных частиц, встраивающихся в бензольное кольцо, и последующим окислением (схема 1). Для полученных соединений была исследована антирадикальная активность по отношению к свободному радикалу 2,2-дифенил-1-пикрилгидразилу (DPPH•). Для соединений 1 и 6 был зафиксирован новый тип фототрансформаций производных 4-гидрокси-4,9-дигидро-4Н-ксантен-4-онов под действием УФ-излучения (395 нм).

[1] S. A. Darvishi, M. R. Rahimpour, S. Raeissi, *Processes.*, 2019, 7, 677-658
e-mail: mars@iomc.ras.ru, anasta5ia.tar@yandex.ru, sch@iomc.ras.ru

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ КОМПЛЕКСОВ d¹⁰-МЕТАЛЛОВ С ПИРАЗОЛИЛ(АРИЛ)МЕТАНОНАМИ

К.С. Татаринова^{a,b}, О.А. Филиппов^a, А.А. Титов^a, Е.С. Шубина^a

^aИнститут элементоорганических соединений имени А.Н. Несмеянова, Москва, Россия

^bРоссийский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева, Москва, Россия

Электролюминесцентные устройства все активнее применяются в различных областях. Их ключевыми компонентами служат фотоактивные комплексы металлов платиновой группы, обладающие высокой эффективностью для данных целей. Однако дефицит и высокая стоимость металлов платиновой группы обуславливают необходимость поиска более доступных эффективных люминесцентных материалов. Перспективными альтернативами являются комплексы меди(I) и серебра(I), которые могут сочетать высокие квантовые выходы, доступность и экологичность. Наша научная группа активно использует лиганды на основе производных пиразола, так как они могут выступать в роли мостикового лиганда-противоиона в комплексах металлов 11 группы, что позволяет получать циклические нейтральные комплексы. С другой стороны, введение пиридинового фрагмента открывает путь к хелатирующим лигандам. Варьирование заместителей в пиразольном ядре позволяет изменять фотофизическое поведение комплексов [1-2].

В данной работе в качестве лигандов использованы (4,5-диарил-1Н-пиразол-3-ил)(арил)метаноны. Для синтеза данных лигандов был использован эффективный метод, представляющий собой Cs₂CO₃-активированную [3+2]-циклизацию халконов с N-тозилгидразоном [3]. Нами получены комплексы на основе данного типа лигандов, в том числе с пиридиновым заместителем. Структура и спектральные свойства, которых изучены комплексом физико-химическими методами анализа, с привлечением квантово-химических расчетов.

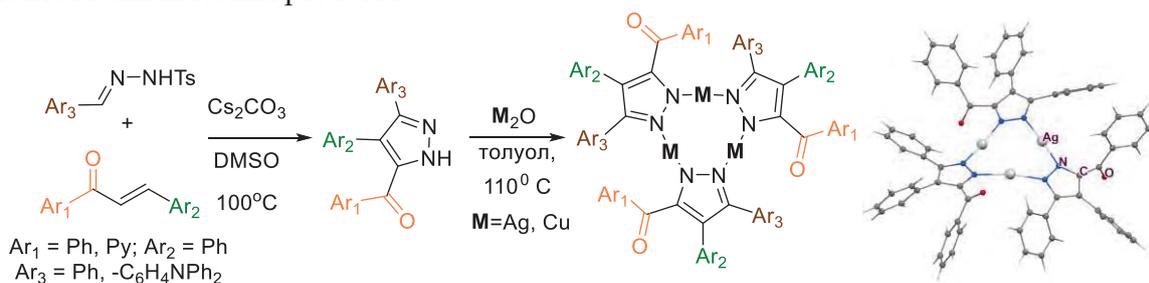


Рисунок 1 Схема получения трехчленного пиразолата серебра и его структура.

[1] K.F. Baranova, A.A. Titov, J.R. Shakirova, V.A. Baigildin, A.F. Smol'yakov, D.A. Valyaev, Guo-Hong Ning, O.A. Filippov, S.P. Tunik, E.S. Shubina, *Inorg. Chem.* **2024**, *63*, 16610-16621.

[2] S.K. Emashova, A.A. Titov, A. F. Smol'yakov, A.Yu. Chernyadyev, I.A. Godovikov, M.I. Godovikova, P.V. Dorovatovskii, A. A. Korlykov, O.A. Filippov, E.S. Shubina, *Inorg. Chem. Front.*, **2022**, *9*, 5624-5634.

[3] J. He, Y. Liu, Y. Feng, X. Li, P. Liu, B. Dai, *Poly. Arom. Comp.*, **2022**, *43*, 3827-3839.

Благодарности: работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 19-73-20262).

e-mail: tatakaterina@yandex.ru

БИОАФФИННОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПРОТИВООПУХОЛЕВЫХ ПРЕПАРАТОВ НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСОВ РУТЕНИЯ С ДНК В СОСТАВЕ БИОСЕНСОРА

Н. Улахович, С. Бабкина, Э. Медянцева

*Казанский (Приволжский) федеральный университет, Химический институт им.
А.М.Бутлерова, Казань, Россия*

Оценка уровня противоопухолевых препаратов и их метаболитов в динамике позволяет не только диагностировать состояние опухоли, но и контролировать эффективность проводимой терапии. Особенно это относится к новым лекарственным препаратам, к которым принадлежат недавно прошедшие клинические испытания комплексы рутения(III) с имидазолом (Im), индазолом (In) и диметилсульфоксидом (dmsо): $[Ru^{III}(dmsо)(Im)Cl_4][Im]$ (NAMI-A) и $[Ru^{III}(In)_2Cl_4][InH]$ (KP1019), обладающие антиметастатическими свойствами и низкой токсичностью по отношению к первичным опухолевым клеткам [1]. Комплексы были синтезированы по известной методике [2]. Комплексное соединение KP1019 использовали в виде натриевой соли.

Для оценки биоаффинности взаимодействия этих веществ и диапазона действующих концентраций использован ДНК-сенсор, который состоял из стеклоуглеродного электрода с рабочей поверхностью, покрытой нитроцеллюлозной пленкой, содержащей углеродные нанотрубки, ренатурированную ДНК и глутаровый альдегид для ее связывания с матрицей. Концентрацию растворов ДНК определяли спектрофотометрически при λ 258 нм. Для получения дисперсий наноструктурированных материалов применяли ультразвуковую ванну – модель S30H фирмы Elmasonic (Германия) с частотой 37 КГц. Показано высокое сродство изученных комплексов рутения к молекулам иммобилизованной ренатурированной ДНК, что позволяет провести эффективное концентрирование рутенатов из исследуемых растворов с низкой концентрацией, в том числе из многокомпонентных биологических жидкостей.

В растворах комплексов рутения на фоне ацетатного буфера на вольтамперограммах наблюдаются пики восстановления при потенциалах -0.62 В (NAMI-A) и -0.70 В (KP1019), высота которых линейно изменяется в зависимости от концентрации комплекса в диапазоне $1.5 \times 10^{-8} - 2.0 \times 10^{-6}$ моль/л. При более низких концентрациях реализуется электростатический механизм взаимодействия эффектора и ДНК с участием фосфатных групп этой молекулы. В указанном диапазоне концентраций ионы рутения(III) вследствие лабильности связи Ru–Cl, по всей вероятности, связываются с ДНК в результате кросс-сшивки двух цепей или одной цепи биомолекулы с участием азотистых оснований гуанина и аденина.

Для количественной характеристики специфичности комплексообразования методом Скетчарда были определены константы аффинного связывания комплексов рутения(III) с иммобилизованной формой молекулы ДНК. Значения $K_{связ}$ составили для NAMI-A – $(3.9 \pm 0.2) \times 10^4$ л/моль, а для KP1019 – $(2.1 \pm 0.2) \times 10^4$ л/моль. Эти значения свидетельствуют о более высоком сродстве NAMI-A к выбранной форме молекул ДНК в составе биосенсора, что может быть использовано в практических целях.

[1] E. Alessio, L. Messori, *Molecules*, **2019**, *10*, 1995-2004.

[2] S.Steven, A.Strehle, R.Miller et al. *Mol. Pharm.*, **2013**, *1*, 225-234.

ТЕТРИЛЕНА НА ОСНОВЕ ПОЛИДЕНТАНЫХ ЛИГАНДОВ: СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ

А. Хвостов^а, Б. Манкаев^а, С. Карлов^а

^аМосковский государственный университет, химический факультет, Москва, Россия

Элементоорганическая химия представляет собой значимую и динамично развивающуюся область современной химической науки, сосредоточенную на изучении соединений, содержащих элементы главных групп периодической таблицы, такие как олово, германий, бор и кремний. Уникальность возможностей, предоставляемых присутствием в молекуле элементоорганических соединений связи элемент-углерод, результируется в существование огромного набора разнообразных структур этих соединений, а также в фиксации для атома элемента разных координационных чисел и степеней окисления. Подобные связи элемент-углерод очень отличаются по свойствам. Это позволяет широко использовать их в качестве реагентов и катализаторов в разных отраслях синтетической органической химии и химии высокомолекулярных соединений, что отражает высокую практическую значимость исследований в области элементоорганической химии.

Одни из примеров таких соединений являются аналоги карбенов — гермилены и станнилены, известные как тетриланы, характеризуются различной стабильностью и реакционной способностью. Нестабилизированные тетриланы, будучи электронодефицитными, легко участвуют в реакциях внедрения, повышая степень окисления до +4 и образуя соединения, соответствующие правилу октета. Стабилизация таких молекул возможна за счёт формирования донорно-акцепторных связей (внутри- или межмолекулярных) с гетероатомами, которые отдают неподелённую электронную пару. Ключевое влияние на устойчивость, реакционную способность, структуру и координационное число атома тетрилана оказывает строение лиганда.

Таким образом, целью данной работы являлись синтез новых комплексов металлов 14-ой группы на основе полидентатных лигандов.

Нами были разработаны методики синтеза новых полидентатных дианионных лигандов аринового типа со связью углерод-металл при образовании комплексов. На основе полученных лигандов, обладающих различным стерическим объёмом, были получены комплексы германия и олова.

[1] R. Geyer, J.R. Jambeck, K.L. Law, *Production, use, and fate of all plastics ever made*, *Sci. Adv.*, **2017**, 3, e1700782,

[2] B.N. Mankaev, V.A. Serova, M.A. Syroeshkin, A.Ya. Akyeva, S.S. Karlov et al. *European Journal of Inorganic Chemistry*, **2023**, 26, e202200690

Благодарности -

e-mail: alekse98@mail.ru

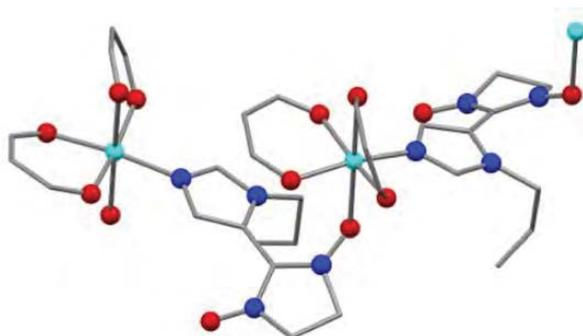
КОМПЛЕКСЫ Cu(II) С *N*-ПРОПИЛИМИДАЗОЛ-5-ИЛ-ЗАМЕЩЁННЫМ НИТРОНИЛНИТРОКСИЛОМ: ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ И МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ

П.А. Чернавин^{a,b}, К.А. Смирнова^{a,b}, И.В. Голомолзина^a, Г.В. Романенко^a, С.В. Фокин^a,
С.Е. Толстикова^a, Г.А. Летьягин^a, А.С. Богомяков^{a,b}

^aИнститут «Международный томографический центр» СО РАН, Новосибирск,
Россия

^bНовосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

Активное изучение комплексов меди(II) с нитроксильными радикалами 2-имидазолинового ряда связано с их способностью проявлять большое разнообразие необычных явлений. Так, комплексы с пиразолил-замещёнными нитроксильными радикалами демонстрируют магнитно-структурные переходы [1]. Для комплексов с 1-метилимидазол-5-ил-замещённым нитронилнитроксильным радикалом обнаружена хемомеханическая активность [2], тогда как для комплекса с 1-этилимидазол-5-ил-замещённым нитронилнитроксильным радикалом был обнаружен спиновый переход в результате зарождения нового полиморфа в метастабильной фазе при охлаждении [3].



В продолжение исследований, нами были получены комплексы бис-(гексафторацетилацетонато) меди(II) с *n*-пропилимидазол-5-ил-замещённым нитронилнитроксильным радикалом L^{Pr} [4]. Было обнаружено, что в комплексах с сольватными молекулами THF, CH₂Cl₂, CH₂Br₂ и CHCl₃ при температурах ниже 4 К осуществляются переходы в ферромагнитно упорядоченное состояние, что впервые наблюдается для полимерно-цепочечных комплексов меди(II) с мотивом цепи «голова-хвост». Сольваты [Cu(hfac)₂L^{Pr}] \cdot 0.5THF и [Cu(hfac)₂L^{Pr}] \cdot 0.5(CH₃)₂CO проявляют спиновые переходы при 190 К вследствие изменения окружения иона Cu(II). В докладе будут рассмотрены особенности строения и магнитных свойств полученных соединений.

- [1] V. Ovcharenko, E. Bagryanskaya. *Spin-Crossover Materials: Properties and Applications*, **2013**, 239-280.
[2] V.I. Ovcharenko, S.V. Fokin, E.Yu. Fursova, O.V. Kuznetsova, E.V. Tretyakov, G.V. Romanenko, A.S. Bogomyakov. *Inorg. Chem.*, **2011**, *50*, 4307-4312.
[3] S. Tolstikov, I. Golomolzina, S.V. Fokin, A. Bogomyakov, V. Morozov, S. Tumanov, O. Minakova, S. Veber, M.V. Fedin, S.A. Gromilov, G.V. Romanenko, V. Ovcharenko. *Cryst. Growth Des.* **2020**, *21*, 260-269.
[4] K.A. Smirnova, I.V. Golomolzina, G.V. Romanenko, S.V. Fokin, S.E. Tolstikov, G.A. Letyagin, P.A. Chernavin, A.S. Bogomyakov, *Dalton Trans.*, **2024**, *53*, 13119-13128.

Благодарности Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 23-13-00014

e-mail: p.chernavin@tomo.nsc.ru, bus@tomo.nsc.ru

СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА ГЕТЕРОЛЕПТИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ Ag(I) И Cu(I) НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ ПИРАЗОЛИЛ-ПИРИДИНА

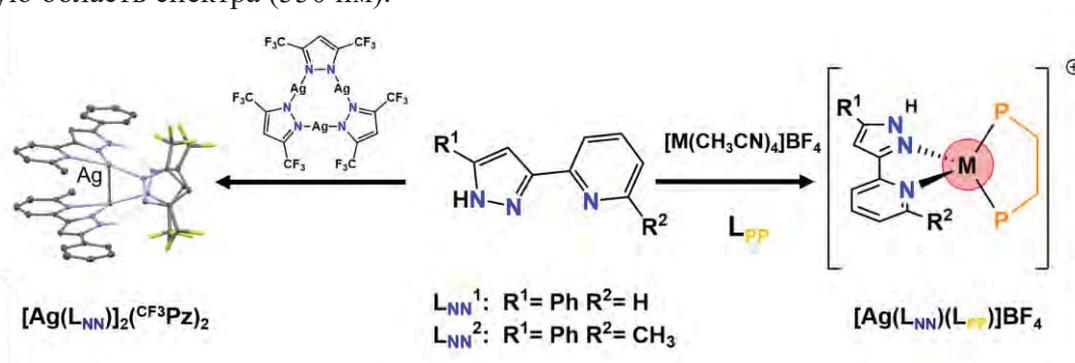
Г. Яковлев, А. Титов, О. Филиппов, Е. Шубина

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

Комплексы металлов 11 группы с хелатирующими лигандами бипиридинового типа (L_{NN}) известны достаточно давно, и вызывают интерес благодаря их фотофизическим свойствам (фотокатализ, светоизлучающие материалы) [1]. Пиразолил-пиридины являются родственным классом хелатов. Ранее было показано, что соли Cu(I) с недепротонированным пиразолил-пиридином (L_{NN}) и хелатирующими фосфинами (L_{PP}) образуют моноядерные комплексы состава $[Cu(L_{NN})(L_{PP})]BF_4$ (рис.1). Варьирование фосфинов и заместителей в L_{NN} лиганде позволяло незначительно варьировать люминесцентное поведение комплексов [2, 3].

В данной работе были синтезированы аналогичные серебросодержащие комплексы $[Ag(L_{NN})(L_{PP})]BF_4$. Показано, что замена ионов Cu(I) на Ag(I) позволяет активировать лиганд центрированную фосфоресценцию в синей области спектра (430-490 нм) [4]. Также показано, что на эмиссионное поведение комплексов влияет не только природа иона металла и лиганда, но и межмолекулярные взаимодействия в кристалле. Так, варьируя способы кристаллизации и заместители в пиридиновом фрагменте L_{NN} удаётся управлять образованием π -стекинговых межмолекулярных взаимодействий, которые приводят к образованию эксиплексов, смещающих эмиссию в жёлтую область спектра (540 нм).

Отказ от хелатирующего фосфина и использование в качестве источника металла 3,5-бис(трифторметил)пиразолата серебра(I) $Ag_3(CF_3Pz)_3$ в реакции с пиразолил-пиридином приводит к образованию биядерных комплексов $[Ag(L_{NN})]_2(CF_3Pz)_2$. Показано, что подобный тип комплексов в зависимости от условий кристаллизации способен образовывать кристаллические структуры двух типов: с сольватной молекулой толуола, проявляющие фосфоресценцию в синей области спектра, а также без молекул растворителя, демонстрирующие Ag- π межмолекулярные взаимодействия, обуславливающие наличие эксиплексов, смещающих эмиссию в жёлтую область спектра (550 нм).



[1] Housecroft C.E., Constable E.C., *J. Mater. Chem. C.*, **2022**, 10, 4456-4482.

[2] Baranova K.F., Titov A.A., Smol'yakov A.F., Chernyadyev A.Y., Filippov O.A., Shubina E.S., *Molecules*, **2021**, 26, 6869-6885.

[3] Huang C.H., Yang M., Chen X.L., Lu C.Z., *Dalton Trans*, **2021**, 50, 5171-5176.

[4] Yakovlev G.B., Smol'yakov A.F., Filippov O.A., Titov A.A., Shubina E.S., *Mendeleev Commun.*, (принято к публикации)

Благодарности: работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 19-73-20262).

e-mail: gleb240602@mail.ru

РАМАНОВСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ВОЛОКОН НИКЕЛЬ-ЦИНКОВЫХ ФЕРРИТОВ: ВЛИЯНИЕ СОСТАВА НА СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Р. Якупов^{a,b,c}, В. Бузько^{a,b,c}, И. Сухно^c

^aКубанский государственный университет, Краснодар, Россия

^bКубанский государственный технологический университет, Краснодар, Россия

^cКубанский государственный аграрный университет, Краснодар, Россия

Никель-цинковые ферриты $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ с волокнистой морфологией перспективны для применения в высокочастотной электронике и катализе. Их функциональные свойства определяются распределением катионов и дефектами структуры, что требует детального анализа локального строения. Рамановская спектроскопия, в отличие от рентгеновских методов, чувствительна к локальным искажениям решетки, что делает её ключевым инструментом для изучения таких систем.

В рамках данной работы было изучено влияние состава на локальную структуру наноструктурированных волокон $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ методом рамановской спектроскопии.

Волокна $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0 - 1$, шаг 0.1) получены электроформованием и охарактеризованы по методу [1]. Рамановские спектры получены на спектрометре Holmarc HRS 3000R (лазер 532 нм, мощность 40 мВт).

Рамановские спектры волокон $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ демонстрируют систематические изменения, связанные с замещением Zn^{2+} на Ni^{2+} в шпинельной решетке. Для всей серии наблюдается доминирующая A_{1g} -мода, положение которой монотонно смещается от 616 см^{-1} для $x = 0$ до 623 см^{-1} для $x = 1$ вследствие увеличения доли Ni^{2+} в октаэдрических позициях и роста жесткости связей Me-O.

В области $500-600 \text{ см}^{-1}$ для составов с $x > 0.3$ появляется дополнительный сигнал, интерпретируемый как расщепление A_{1g} -моды из-за частичной инверсии катионов: Ni^{2+} мигрирует в тетраэдрические позиции, а Fe^{3+} — в октаэдрические. Интенсивность этого пика достигает максимума при $x = 0.5$, что согласуется с данными о максимальной степени инверсии для $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

Низкочастотные моды в области $320-350 \text{ см}^{-1}$ ослабевают с ростом содержания Ni^{2+} , что связано с уменьшением вклада Zn^{2+} в тетраэдрические позиции. Моды колебаний при $250-280 \text{ см}^{-1}$, характерные для трансляционных движений тетраэдров, сохраняются во всей серии, но их положение смещается на $3-5 \text{ см}^{-1}$, отражая перераспределение катионов.

Корреляция параметров спектров с составом подтверждает, что рамановская спектроскопия является эффективным инструментом для анализа катионного распределения в волокнах никель-цинковых ферритов. Для детализации механизмов, связанных с низкоинтенсивными пиками, необходимо проведение температурно-зависимых измерений.

[1] Ivanin S. N., Buz'ko V. Yu., Yakupov R. P., Sukhno I. V. Studying the Photocatalytic Activity of a Nanosized Powder and Fibers Based on Nickel-Zinc Ferrite // Russ. J. Inorg. Chem. 69, 683–689 (2024). – DOI 10.1134/s0036023624600047

Благодарности Работа выполнена при поддержке Министерства науки и образования РФ (проект государственного задания FZEN-2023–0006)

e-mail: yakupov@nano-fiber.ru

СИНТЕЗ КОМПЛЕКСОВ ЦИНКА С ЯДРОМ Zn_4O В КАЧЕСТВЕ ОСНОВЫ ДЛЯ ФОТОРЕЗИСТОВ В ПРОЦЕССАХ ФОТОЛИТОГРАФИИ

Д.С. Ямбулатов^a, В.А. Бушуев^a, М.А. Кискин^a

^aИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, 119991, г. Москва, Ленинский проспект 31, Россия

В попытке вырастить кристаллы бензоата цинка из безводного ацетонитрила в инертной среде было установлено, что бензоат цинка при длительном нагревании образует оксо-мостики и квази-кластерные соединения (рисунок 1, слева). Достигнутый результат может быть использован в синтезе новых фоторезистов на основе цинк-содержащих координационных соединений, так как оксо-кластеры цинка являются основой отрицательных фоторезистов, применяемых в процессах фотолитографии в глубоком ультрафиолете [1]

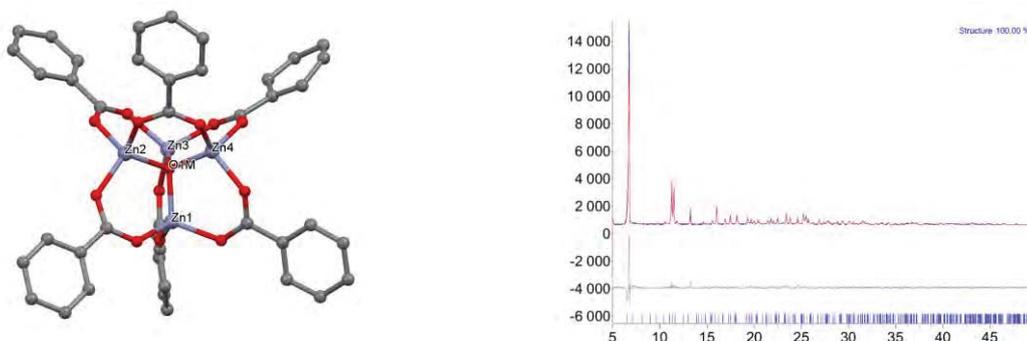


Рисунок 1. Слева - строение $[Zn_4O(benz)_6]$, полученного длительным нагреванием бензоата цинка в абсолютном ацетонитриле в инертной среде. Справа – данные рентгенофазового анализа образца $[Zn_4O(benz)_6]$

Было также установлено, что реакция перехода бензоата цинка в молекулярное строение с оксо-мостиками кислорода происходит полностью, что подтверждают данные рентгенофазового анализа (рисунок 1, справа)

В настоящей работе описываются мягкие условия синтеза оксо-комплексов цинка, их строение в кристалле. Некоторые свойства и особенности химических реакций будут представлены в рамках доклада.

[1] Gayoung Lim, Kangsik Lee, Suin Choi¹, Hyo Jae Yoon, *Coordination Chemistry Reviews*, **2023**, 215307

Благодарности - Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 25-73-20065

e-mail: yambulatov@yandex.ru

ГЕТЕРОЛЕПТИЧЕСКИЕ КОМПЛЕКСЫ МЕДИ(I) С Р-ТРИИЗОПРОПИЛФЕНИЛ ЗАМЕЩЕННЫМИ 1,5,3,7-ДИАЗАДИФОСФАЦИКЛООКТАНАМИ И 1,10- ФЕНАНТРОЛИНОМ

И.О. Насибуллин^a, В.А. Яхья^a, Е.М. Зуева^{a,b}, Э.И. Мусина^a, А.А. Карасик^a

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

^bКазанский национальный исследовательский технологический университет,
Казань, Россия

Гетеролептические комплексы меди(I), содержащие дифосфиновые и дииминовые лиганды, привлекают значительное внимание исследователей благодаря своим фотофизическим свойствам, открывающим перспективы их применения в качестве эмиттеров для органических светодиодов (OLED) нового поколения [1]. В настоящей работе в качестве структурообразующих лигандов предлагается использовать циклические аминотилфосфины с объемными заместителями при атомах фосфора. Ключевое преимущество такого подхода заключается в их высокой структурной жесткости и значительном стерическом объеме. Эти факторы препятствуют искажению геометрии комплекса в возбужденном состоянии, способствуя увеличению квантовых выходов фотолюминесценции.

Для этого, нами были получены комплексы **5-8** путем по-стадийного добавления к лигандам **1-4** гексафторфосфата меди (I) и одного эквивалента 1,10-фенантролина. Структура полученных комплексов **5-8** была подтверждена комплексом физико-химических методов анализа, в том числе РСА.

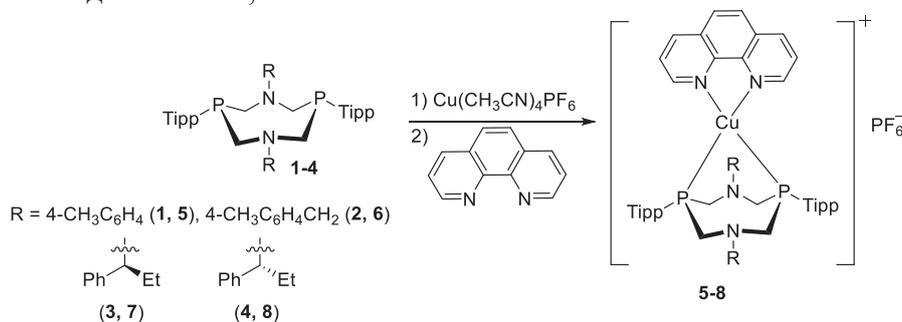


Схема 1. Синтез комплексов **5-8**

Было обнаружено, что спектры эмиссии полученных комплексов содержат две полосы – основная расположена в «красной» и менее интенсивная в «синей» областях видимого спектра. На основании комплексного анализа фотофизических свойств и результатов квантово-химического моделирования было установлено, что коротковолновая полоса люминесценции связана с излучательной релаксацией из синглетного возбужденного состояния. В то же время, длинноволновая эмиссия с максимумом при $\lambda \approx 600-620$ нм является результатом термически активированной замедленной флуоресценции (ТАЗФ).

[1] Ravaro, L. P., Zanoni, K. P. S., de Camargo, A. S. S. Energy Reports, 2020, 6, 37-45.

Благодарности - Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 25-43-00125.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ ТИОПИРИНА В СМЕШАННОМ РАСТВОРИТЕЛЕ

Н. Бекназарова, О.Хасанов

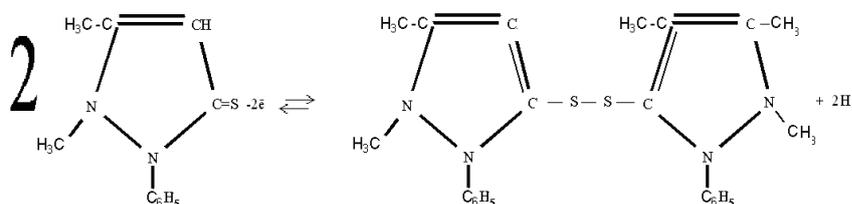
Таджикский национальный университет, Душанбе, Таджикистан

Для определения устойчивости координационных соединений в водных и неводных средах широко используются окислительно-восстановительные системы. Особое место среди этих систем занимают серосодержащие органические соединения и их окисленные формы. Эти системы под действием различных окислителей окисляются до соответствующих дисульфидов и являются обратимыми, а также широко используются для исследования процессов комплексообразования между d-переходными металлами в растворе.

В связи с этим в данной работе исследован процесс окисления тиопирина в системе [R-S-S-R]/ [R-S] – тиопирин – 6 моль/л HCl – (HCl : ацетон =1:3) – 318 К потенциометрическим методом. Потенциометрическое титрование проводили с использованием компаратора напряжения Р-5037. Индикаторным электродом служила платиновая пластинка, а электродом сравнения хлорсеребряный. Температуру в ячейке поддерживали, с точностью $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$.

Для изучения процесса окисления тиопирина различные навески растворяли в смешанном растворителе в среде 6 моль/л HCl и проводили потенциометрическое титрование такими окислителями как I_2 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и KMnO_4 . Построив зависимость, $\frac{\Delta E}{\Delta V} = f(V)$ определяли точку эквивалентности, по которой вычисляли количество электронов, участвующих в процессе окисления изученного органического лиганда. По данным потенциометрического титрования, процесс окисления каждой молекулы сопровождается отдачей одного электрона.

Дополнительно проведенные опыты по изучению процесса окисления тиопирина колориметрическим методом с использованием индикатора, 1 % - водного раствора крахмала, а в качестве окислителя 0,05 N раствора монохлорида йода, также подтвердили одноэлектронность процесса их окисления. На основании этого, процесс окисления тиопирина можно приставить следующей схемой:



В этой схеме органический лиганд представлен в тионной форме, поскольку по данным ИК - спектров данное соединение в твердом состоянии находится в тионной форме, которая сохраняется в кислых и нейтральных растворах.

Определены значения реального потенциала разработанной окислительно-восстановительной системы в смешанном растворе при температуре 318 К. Величина реального потенциала в системе [R-S-S-R]/ [R-S], где [R-S] - тиопирин – (6 моль/л HCl: ацетон =1:3) – 318 К равна 196,42 мВ. Рассчитанные значения величины E^0 и $\text{tg}\alpha$ (31,75) свидетельствуют об обратимости процесса окисления тиопирина и однозначного описания его уравнением Нернста.

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ Eu(III) И Tb(III) С *N*-((5-МЕТИЛПИРИДИН-2-ИЛ)МЕТИЛЕН)-3- НИТРОБЕНЗГИДРАЗИДОМ

К.Р. Жирнова^{a,b}, А.К. Матюхина^b, Е.Н. Зорина-Тихонова^b, М.А. Кискин^b,
И.Л. Еременко^b

^aНИУ ВШЭ, Москва, Россия

^bИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова
Российской академии наук, Москва, Россия

Комплексные соединения трехвалентных лантанидов проявляют интенсивную люминесценцию и могут стать основой для создания материалов для дисплеев и сенсорных устройств [1]. В качестве лигандов для получения комплексов, обладающих люминесцентными свойствами, широко используются ацилгидразоны. В реакциях комплексообразования ацилгидразоны в большинстве случаев выступают как тридентатные N,O-донорные лиганды, образующие с атомами металла хелатные циклы.

В ходе работы была получена серия комплексных соединений европия(III) и тербия(III) с *N*-((5-метилпиридин-2-ил)метил)-3-нитробензгидразидом (HL): [Eu(L)₂(OAc)(MeOH)]₂·H₂O·MeOH (**1**), [Eu(HL)₂(NO₃)(H₂O)₂](NO₃)₂·MeOH (**2**), [Eu(HL)_{1.75}(L)_{0.25}(NO₃)₂](NO₃)_{0.75}·MeOH (**3**), [Eu(L)₃]·MeOH·0.75H₂O (**4**), [Tb(L)₃]·MeOH (**5**) и [Tb(HL)₂(H₂O)₂(NO₃)]·2(NO₃)·2MeOH (**6**).

При взаимодействии ацетата европия(III) с HL в соотношении 1:1 в метаноле был получен мооядерный комплекс **1**, в котором к атому металла координируются две молекулы ацилгидразона в депротонированной форме, ацетат-анион и молекула метанола. Реакция нитрата европия(III) с HL в соотношении 1:2 в метаноле привела к образованию мооядерного комплекса **2**. Проведение синтеза **2** с кипячением позволяет получить комплекс **3**, а добавление в реакционную смесь синтеза **2** триэтиламина в качестве основания способствует образованию **4**, в котором три молекулы лиганда координировались к атому металла в депротонированной форме. При взаимодействии нитрата тербия(III) с HL в соотношении 1:2 в метаноле был получен мооядерный комплекс **5**, изоструктурный комплексу **4**. Однако, увеличение соотношения до 1:3 приводит к образованию координационного соединения **6**. Строение всех соединений установлено с помощью рентгеноструктурного анализа и подтверждено методами ИК-спектроскопии и элементного анализа.

Для ацилгидразона и комплексов **4** и **5** были изучены люминесцентные свойства.

[1] L. Armelao, S. Quici, F. Barigelletti, G. Accorsi, G. Bottaro, M. Cavazzini, E. Tondello, *Coord. Chem. Rev.*, **2010**, 254, 487.

[2] Y. Hasegawa, Y. Kitagawa, T. Nakanishi, *NPG Asia Materials*, **2018**, 10, 52.

e-mail: krzhirnova@edu.hse.ru, ezorinatikhonova@igic.ras.ru

СТРУКТУРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ НОВОЙ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ МОДИФИКАЦИИ ДИ-ИЗО-БУТИЛДИТИОКАРБАМАТА РТУТИ(II): ПРОЯВЛЕНИЕ КООРДИНАЦИОННОЙ ПОЛИМЕРИИ

Т.А. Родина

Амурский государственный университет, Благовещенск, Россия

Известно, что ртуть(II) с *i*BuDtc лигандом образует мооядерный комплекс $[\text{Hg}(\text{S}_2\text{CN}^i\text{Bu}_2)_2]$ искаженно-тетраэдрического строения (α -модификация) [1]. В настоящей работе получена новая кристаллическая модификация ди-*изо*-бутилдитиокарбамата ртути(II) (β -модификация), охарактеризованная по данным РСА. Для препаративно выделенного соединения установлена необычная кристаллическая структура, в которой одновременно присутствуют мооядерные, $[\text{Hg}(\text{S}_2\text{CN}^i\text{Bu}_2)_2]$ и биядерные, $[\text{Hg}_2(\text{S}_2\text{CN}^i\text{Bu}_2)_4]$ молекулы комплекса в соотношении 1:1, что является проявлением координационной полимерии. Мооядерные молекулы включают пару *S,S'*-бидентатно-терминальных *i*BuDtc лигандов (рис. 1а), в то время как в составе биядерных молекул два лиганда выполняют терминально-хелатную структурную функцию, а два других – тридентатно-мостиковую (рис. 1б).

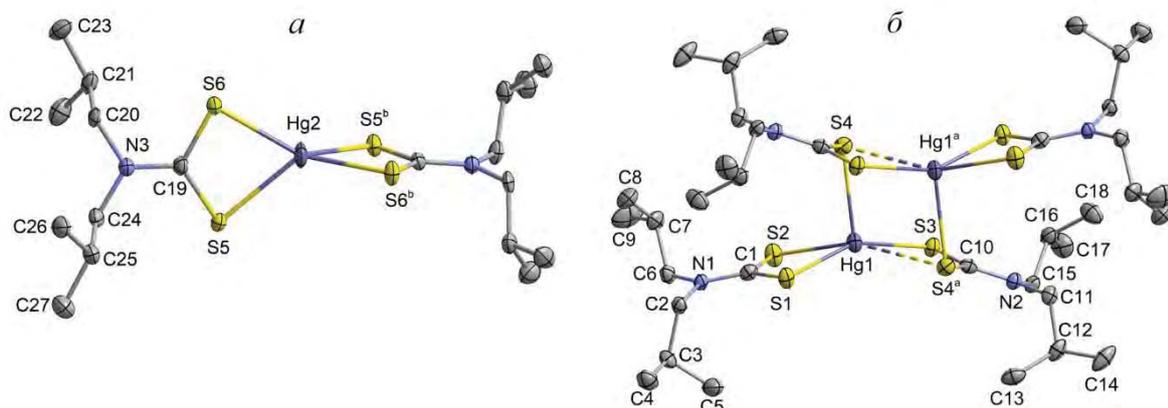


Рисунок 1. Структура мооядерной (а) и биядерной (б) молекул комплекса $[\text{Hg}(\text{S}_2\text{CN}^i\text{Bu}_2)_2] \cdot [\text{Hg}_2(\text{S}_2\text{CN}^i\text{Bu}_2)_4]$. Эллипсоиды 50 % вероятности. Атомы водорода *i*BuDtc лигандов не приведены.

В мооядерной молекуле атом ртути имеет КЧ 4 и искаженно-тетраэдрическое строение координационного полиэдра с вкладом тетраэдрической составляющей 60.8 %, что отражает состояние комплексообразователя, промежуточное между sp^2d - и sp^3 -гибридизацией. При этом ранее исследованная α -модификация характеризуется меньшей степенью тетраэдрического искажения координационного полиэдра ртути, 55.5 %. Биядерные молекулы $[\text{Hg}_2(\text{S}_2\text{CN}^i\text{Bu}_2)_4]$ формально можно рассматривать, как результат объединения нецентросимметричных мооядерных фрагментов $[\text{Hg}(\text{S}_2\text{CN}^i\text{Bu}_2)_2]$ двумя дополнительными связями Hg–S при участии двух Dtc лигандов со смешанной терминально-мостиковой функцией. Каждый атом ртути находится в окружении пяти атомов серы $[\text{HgS}_{4+1}]$ и достраивает координационный полиэдр до искаженной тетрагональной пирамиды с вкладом тетрагонально-пирамидальной составляющей 87.7 %.

[1] M.J. Cox, E.R.T. Tiekink, *Z. Kristallogr.* **1999**, 214, 571–579.
e-mail: t-rodina@yandex.ru

СЕМЕЙСТВО ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ КОМПЛЕКСОВ НА ОСНОВЕ МАКРОЦИКЛОВ: СИНТЕЗ И ПРИМЕНЕНИЕ

Л. Якимова, И. Стойков

Казанский федеральный университет, Казань, Россия

Полиионные функционализированные платформы широко используются в биомедицине, катализе, косметике, нефтедобыче и т.д. Ключевой областью их применения является биотехнология, в частности полиэлектролитное инкапсулирование и создание наноконтейнеров для адресной доставки, защиты, хранения и пролонгированного высвобождения биологически активных соединений, генетического материала [1]. Поиск новых супрамолекулярных материалов и их адаптация к конкретным задачам биомедицинской диагностики и фармацевтики сводится к регулированию гидрофобно-гидрофильного баланса, контролю биосовместимости, отсутствию острой токсичности, в ряде случаев — обеспечению биодеградации и выведению продуктов распада из организма. Поэтому поиск новых материалов, отвечающих этим требованиям, для создания систем с контролируемыми свойствами для решения задач биомедицинской диагностики, генной терапии (невирусные векторы), систем адресной доставки является актуальной проблемой [2].

В данной работе представлена супрамолекулярная сборка и синтез наноструктурированных самоорганизующихся гибридных систем на основе полифункциональных (тия)каликсаренов, пиллар[5]аренов и химически модифицированного диоксида кремния методом ковалентной или нековалентной самосборки, а также их свойства по отношению к биологически значимым субстратам, включая биополимеры (белки и ДНК). Показано, что получение моно- и смешанных систем на основе этих компонентов позволяет управлять такими характеристиками, как сорбция, распознавание и разделение групп белков и нуклеиновых кислот на уровне геометрии (*конус, частичный конус, 1,3-альтернат*) и функциональных групп производных (тия)каликс[4]арена и пиллар[5]арена, а также типом модификатора наночастиц диоксида кремния.

[1] L. Wang et al., *Nanomaterials*, **2019**, 9, 1–28.

[2] J. Wang et al., *Adv. Colloid Interface Sci.*, **2019**, 269, 187–202.

Благодарности - Исследование выполнено за счет гранта Академии наук Республики Татарстан, предоставляемого молодым кандидатам наук (докторантам) для защиты докторской диссертации, проведения научно-исследовательской работы, а также выполнения трудовых функций в научных и образовательных организациях Республики Татарстан в рамках Государственной программы Республики Татарстан «Научно-технологическое развитие Республики Татарстан» (соглашение от 23.12.2024 № 159/2024-ПД).

e-mail: mila.yakimova@mail.ru, ivan.stoikov@mail.ru