

IX Всероссийская конференция по химии полиядерных соединений и кластеров

«Кластер-2022»

Посвящается 85-летию со дня рождения академика РАН
Глеба Арсентьевича Абакумова

Тезисы докладов

4 – 7 октября 2022

Нижний Новгород

Организаторы конференции

ЮМС

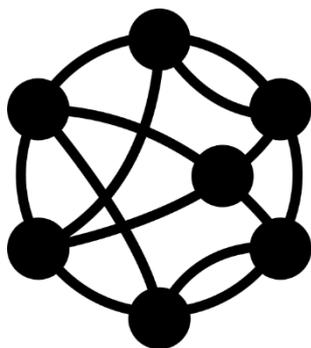


УНИВЕРСИТЕТ ЛОБАЧЕВСКОГО
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

2022

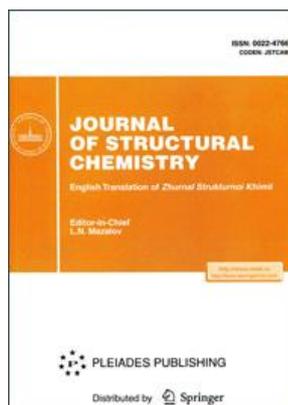


Информационные спонсоры



CoLab.ws

IX Всероссийская конференция по химии полиядерных соединений и кластеров «Кластер-2022»
4-7 Октября, 2022, Нижний Новгород



издается на англ. языке —
Journal of Structural Chemistry

рейтинг RSCI
3/777

импакт-фактор (WoS)
1.004

<http://jsc.niic.nsc.ru/>

Организационный комитет

Сопредседатели конференции:

Игорь Леонидович Еременко – д.х.н., академик РАН, ИОНХ РАН.

Игорь Леонидович Федюшкин - д.х.н., академик РАН, ИМХ РАН.

Владимир Петрович Федин - д.х.н., чл.-корр. РАН, ИНХ СО РАН.

Владимир Кузьмич Черкасов - д.х.н., чл.-корр. РАН, ИМХ РАН.

Елена Вадимовна Загайнова – д.м.н., чл.-корр. РАН, ННГУ.

Заместители председателя:

Александр Владимирович Пискунов - д.х.н., профессор РАН, ИМХ РАН.

Михаил Александрович Кискин – д.х.н., профессор РАН, ИОНХ РАН.

Ученые секретари конференции:

Максим Вячеславович Арсеньев – к.х.н., ИМХ РАН.

Станислав Александрович Николаевский - к.х.н., ИОНХ РАН.

Члены организационного комитета:

Сергей Михайлович Алдошин - д.х.н., академик РАН, ИПХФ РАН.

Валерий Иванович Бухтияров - д.х.н., академик РАН, ИК СО РАН.

Михаил Петрович Егоров - д.х.н., академик РАН, ИОХ РАН.

Николай Тимофеевич Кузнецов - д.х.н., академик РАН, ИОНХ РАН.

Вадим Юрьевич Кукушкин - д.х.н., академик РАН, СПбГУ.

Владимир Исаакович Минкин - д.х.н., академик РАН, ЮФУ.

Азиз Мансурович Музафаров - д.х.н., академик РАН, ИНЭОС РАН.

Виктор Иванович Овчаренко - д.х.н., академик РАН, МТЦ СО РАН.

Олег Герольдович Синяшин - д.х.н., академик РАН, ИОФХ РАН.

Аслан Юсупович Цивадзе - д.х.н., академик РАН, ИФХЭ РАН.

Валерий Николаевич Чарушин - д.х.н., академик РАН, ИОС УрО РАН.

Олег Николаевич Чупахин - д.х.н., академик РАН, ИОС УрО РАН.

Юлия Германовна Горбунова - д.х.н., академик РАН, ИФХЭ РАН.

Оскар Иосифович Койфман - д.х.н., академик РАН, ИГХТУ.

Константин Юрьевич Жижин - д.х.н., чл.-корр. РАН, ИОНХ РАН.

Александр Анатольевич Трифонов - д.х.н., чл.-корр. РАН, ИНЭОС РАН.

Алексей Юрьевич Федоров – д.х.н., чл-корр. РАН, ННГУ.

Константин Александрович Брылев - д.х.н., профессор РАН, ИНХ СО РАН.

Максим Наильевич Соколов - д.х.н., профессор РАН, ИНХ СО РАН.

Дмитрий Григорьевич Яхваров - д.х.н., профессор РАН, ИОФХ РАН.

Александр Владимирович Князев - д.х.н., ННГУ.

Сергей Николаевич Конченко – д.х.н. ИНХ СО РАН.

Вячеслав Александрович Куропатов - д.х.н., ИМХ РАН.

Юрий Владимирович Миронов - д.х.н., ИНХ СО РАН.

Виктор Федорович Шульгин - д.х.н., Таврическая академия КФУ.

Сергей Сергеевич Шаповалов - к.х.н., ИОНХ РАН.

Оглавление

Пленарные доклады.....	15
НА ПУТИ К СОЗДАНИЮ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ СПИНТРОНИКИ, МОЛЕКУЛЯРНОЙ ЭЛЕКТРОНИКИ И КВАНТОВОГО КОМПЬЮТИНГА	16
КАТАЛИЗ В СОВРЕМЕННОМ ОРГАНИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ	17
ПОРИСТЫЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ 12-ЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ Zn(II)	19
НЕОРГАНИЧЕСКИЕ КЛАСТЕРЫ БОРА В СИНТЕЗЕ НОВЫХ ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ	20
МОНОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ МАГНЕТИКИ (SIM) НА ОСНОВЕ КООРДИНАЦИОННЫХ КОМПЛЕКСОВ ЛАНТАНОИДОВ	22
ПОЛИИОДОВИСМУТАТЫ ЦИКЛИЧЕСКИХ ДИАММИНОВ: ОПТИМИЗАЦИЯ ЗАПРЕЩЕННОЙ ЗОНЫ НА ПУТИ К БЕССВИНЦОВОЙ ФОТОВОЛЬТАИКЕ	23
Ключевые доклады	24
СИНТЕЗ КОНЬЮГАТОВ БИС(ДИКАРБОЛЛИДА) КОБАЛЬТА С ХОЛЕСТЕРИНОМ КАК ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ АГЕНТОВ ДЛЯ БНЗТ	25
СКОЛЬКО ИЗОМЕРОВ У МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КЛАСТЕРОВ?.....	26
РОЛЬ ЛИТИЯ В ОБРАЗОВАНИИ УСТОЙЧИВЫХ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ С ИОНАМИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ	27
СИНТЕЗ ГЕТЕРО- <i>d/f</i> -МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КЛАСТЕРОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГИДРОСУЛЬФИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ <i>d</i> -МЕТАЛЛОВ.....	28
ReI ₃ КАК ПРЕДШЕСТВЕННИК ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПНИКТОГЕНИДО- И ХАЛЬКОГЕНИДОЦИАНИДНЫХ КЛАСТЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ РЕНИЯ.....	29
КЛАСТЕРЫ МЕДИ НА ОСНОВЕ ЦИКЛИЧЕСКИХ АРСИНОВЫХ И ФОСФИНОВЫХ ЛИГАНДОВ И ИХ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ	30
РЕДОКС-АКТИВНЫЕ O,N-ЛИГАНДЫ В ДИЗАЙНЕ КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ И НЕПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ.....	31
ПОЛИЯДЕРНЫЕ ПЕРОКСОКОМПЛЕКСЫ P-ЭЛЕМЕНТОВ	32
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРОЕНИЯ ГОМО- И ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПЕНТАФТОРБЕНЗОАТОВ Cd И Ln	33
ГАЛОГЕНИДНЫЕ КЛАСТЕРЫ МОЛИБДЕНА, ВОЛЬФРАМА И РЕНИЯ НИЗКОЙ ЯДЕРНОСТИ.....	34
НОВЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ В ХИМИИ ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ КЛАСТЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ МОЛИБДЕНА И ВОЛЬФРАМА.....	35
ГЕТЕРОЯДЕРНЫЕ КАРБОКСИЛАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ПЛАТИНЫ И ПАЛЛАДИЯ: ПУТЬ ОТ ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ К ГОМОГЕННЫМ И ГЕТЕРОГЕННЫМ КАТАЛИЗАТОРАМ.....	36
Устные доклады	37
НОВЫЕ ХАЛЬКОГАЛОГЕНИДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ТИТАНА И ВАНАДИЯ: СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ	39

НАНОРАЗМЕРНЫЕ КОНТРАСТНЫЕ АГЕНТЫ НА ОСНОВЕ ГЕКСАРЕНИЕВЫХ КЛАСТЕРОВ: Mn(II) vs Gd(III)	40
РОЛЬ s-ЭЛЕМЕНТОВ ПРИ ФОРМИРОВАНИИ 3d-4f (3d = V ^{IV} , Cr ^{III}) ЗАМЕЩЕННЫХ МАЛОНАТОВ	41
МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ С РЕДОКС-АКТИВНЫМ АЦЕНАФТЕН-1,2-ДИИМИНОВЫМ ЛИГАНДОМ.....	42
БИЯДЕРНЫЕ ЦИКЛОМЕТАЛЛИРОВАННЫЕ КОМПЛЕКСЫ ИРИДИЯ(III): СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА	43
СПИНОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В [Cu(hfac) ₂ L ^{Me}] _n ПОД ДАВЛЕНИЕМ.....	44
ПРИРОДА ДВУХПОЛОСНОЙ ЭМИССИИ ОКТАЭДРИЧЕСКИХ Cu ₄ I ₄ КОМПЛЕКСОВ С P,N-ЛИГАНДАМИ.....	47
ПОИСК ВОЗМОЖНОСТЕЙ УПРАВЛЕНИЯ СТРОЕНИЕМ И СВОЙСТВАМИ ГОМО- И ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ЗАМЕЩЕННЫХ МАЛОНАТОВ МЕДИ(II) И ЛАНТАНИДОВ(III)	48
КОМПЛЕКСЫ Cu(hfac) ₂ С ПИРАЗОЛ-5-ИЛ-ЗАМЕЩЕННЫМИ ТРЕТ-БУТИЛГИДРОКСИЛАМИНАМИ	49
НАТРИЙ-ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЕ.....	50
СИНТЕЗ БОРСОДЕРЖАЩИХ АКРИДИНОВ В КАЧЕСТВЕ ПЕРСПЕКТИВНЫХ БНЗТ-АГЕНТОВ	51
СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ОКТАЭДРИЧЕСКИХ КЛАСТЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ ВОЛЬФРАМА С ВНЕШНИМИ ГАЛОГЕНИДНЫМИ ЛИГАНДАМИ	52
КЛАСТЕРНЫЕ АНИОНЫ БОРА В СИНТЕЗЕ НОВЫХ ТЕРАНОСТИЧЕСКИХ ПРЕПАРАТОВ ОНКОЛОГИЧЕСКИХ ЗАБОЛЕВАНИЙ	53
КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ЛАНТАНИДОВ С АЦИЛГИДРАЗОНАМИ НА ОСНОВЕ ИЗОНИАЗИДА.....	54
ОКТАЭДРИЧЕСКИЕ КЛАСТЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ РЕНИЯ С ОРГАНИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ: СИНТЕЗ, СВОЙСТВА И ПОТЕНЦИАЛЬНОЕ ПРИМЕНЕНИЕ	55
АНИОН-РАДИКАЛЬНЫЕ ГОМОТРЕХЪЯДЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ (M ₃ O, M=Ni, Cu) ГЕМИГЕКСАФИРАЗИНА. СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ, СПЕКТРАЛЬНЫЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА	56
ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ КАТИОННЫХ ЧЕТЫРЕХЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ МЕДИ(I) С ФОСФОРСОДЕРЖАЩИМИ ЛИГАНДАМИ	57
КОМПЛЕКСЫ ПАЛЛАДИЯ(II) И ПЛАТИНЫ(II) С МЕТАЛЛО-N-ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМИ КАРБЕНОВЫМИ ЛИГАНДАМИ: СИНТЕЗ, ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ПРИМЕНЕНИЕ	58
ПРОТОНИРОВАННЫЕ КОМПЛЕКСЫ КЛОЗО-ДЕКАБОРАТНОГО АНИОНА И ПРОИЗВОДНЫХ НА ИХ ОСНОВЕ: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ	59
КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И СВОЙСТВА КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЛАНТАНОИДОВ С ГЛИЦИНОМ И АЛАНИНОМ.....	60

СОЛЬВАТАЦИЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОДОРАСТВОРИМЫХ ФТАЛОЦИАНИНАТОВ КОБАЛЬТА(II), НИКЕЛЯ(II) И МЕДИ(II)	61
ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМОВ ТРАНСФОРМАЦИИ КООРДИНАЦИОННОЙ СФЕРЫ В РАДИКАЛЬНЫХ КОМПЛЕКСАХ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ПРИ ПОМОЩИ КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ СПЕКТРОВ ЭПР.....	62
НОВЫЙ КЛАСС ДВУХПАЛУБНЫХ ГЕТЕРОПЕНТАЛЕНОВ, СУЩЕСТВУЮЩИХ ЗА СЧЕТ БАЛАНСА НЕКОВАЛЕНТНЫХ $R \cdots R$, $R \cdots$ АНИОН, и π - π ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ.....	63
ВЛИЯНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ ЛЕТУЧИХ ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ИХ ТЕРМИЧЕСКУЮ УСТОЙЧИВОСТЬ	64
ДИТОПНЫЕ ДИОКСОЛЕНОВЫЕ ЛИГАНДЫ С СОПРЯЖЁННОЙ СТРУКТУРОЙ. СИНТЕЗ И КООРДИНАЦИОННАЯ АКТИВНОСТЬ	65
КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ ОКТАЭДРИЧЕСКИХ ХАЛЬКОЦИАНИДНЫХ КЛАСТЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ РЕНИЯ И КАТИОНОВ Ag^+ С ПРОИЗВОДНЫМИ БИПИРИДИНА.....	66
О-ХИНОНОВЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ГАЛЛИЯ КАК КОМПЛЕКСЫ НЕПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С ПОГЛОЩЕНИЕМ БЛИЖНЕЙ ИК-ОБЛАСТИ.....	67
ПОЛИАДЕРНЫЕ ПЕРОКСОКОМПЛЕКСЫ Р-ЭЛЕМЕНТОВ - ИСХОДНЫЕ СИСТЕМЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ	68
КАТЕХОЛСОДЕРЖАЩИЕ ОСНОВАНИЯ ШИФФА НА ОСНОВЕ ТИАКАЛИКСАРЕНА: СИНТЕЗ И КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИЕ СВОЙСТВА	69
МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ДИЗАЙН ХРОМОФОРОВ «ДИИМИН-NiII-КАТЕХОЛАТ»: ТОНКАЯ НАСТРОЙКА ЭНЕРГИИ ПЕРЕНОСА ЗАРЯДА.....	70
ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ РЕНИЙ-МОЛИБДЕНОВЫЕ И РЕНИЙ-ВОЛЬФРАМОВЫЕ КУБАНОВЫЕ КЛАСТЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ	71
КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ $Cu(hfac)_2$ С АЛКИЛПИРАЗОЛИЛ-ЗАМЕЩЕННЫМИ НИТРОКСИЛАМИ	72
ОКТАГИДРОТРИБОРАТНЫЙ(1-) АНИОН $[B_3H_8]^-$ В РЕАКЦИЯХ С ГАЛОГЕНИДАМИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ	73
ТРИСПИРАЗОЛИЛБОРАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ РЕНИЯ. СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ПРЕВРАЩЕНИЯ ЛИГАНДОВ.....	74
ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ КОМПЛЕКСОВ НЕПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ДЛЯ ТРАНСФОРМАЦИИ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА И ЕГО ИЗОЭЛЕКТРОННЫХ АНАЛОГОВ.....	75
КОМПЛЕКСЫ $Au(I)$, $Sn(IV)$ С РЕДОКС-АКТИВНЫМИ ОСНОВАНИЯМИ ШИФФА: СИНТЕЗ, ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ, АНТИ/ПРООКСИДАНТНАЯ АКТИВНОСТЬ	76
ПОЛИМЕРИЗАЦИОННЫЙ МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ ПОЛИАДЕРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ В ЖИДКОСТНОЙ ЭКСТРАКЦИИ	77
ЗАМЕЩЕНИЕ МЕТАЛЛОВ КАК МЕТОД ЦЕЛЕВОЙ МОДИФИКАЦИИ ЭЛЕКТРОННЫХ СВОЙСТВ ПОЛИАДЕРНЫХ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ КАРКАСОВ	78

ВЛИЯНИЕ НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФОТОАКТИВНОГО ЦИМАНТРЕНА ВВЕДЕНИЯ В МОЛЕКУЛУ ВТОРОГО МЕТАЛЛОЦЕНА.....	79
МЕТОДЫ НАПРАВЛЕННОГО СИНТЕЗА ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАРБОКСИЛАТ-МОСТИКОВЫХ КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ	80
ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИЕ КАРКАСЫ НА ОСНОВЕ ТИОФЕН- И ФУРАНДИКАРБОКСИЛАТНЫХ ЛИГАНДОВ	81
СОЛИ С АНИОН-РАДИКАЛОМ ДИФУРАЗАНОПИРАЗИНА	82
ВЛИЯНИЕ ВНЕШНЕСФЕРНОГО ПРОТОВОИОНА НА СПИНОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В КАТЕХОЛАТНЫХ КОМПЛЕКСАХ ЖЕЛЕЗА(III).....	83
ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КАРБОКСИЛАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ВИСМУТА (III): СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ.....	84
ТРАНС-ЭФФЕКТ В ПОЛИЯДЕРНЫХ КАРБОКСИЛАТНЫХ КОМПЛЕКСАХ ПАЛЛАДИЯ С МАЛЫМИ МОЛЕКУЛАМИ	85
ВЛИЯНИЕ НЕКОВАЛЕНТНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ НА СТРУКТУРУ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ПЕНТА- И ТЕТРАФТОРБЕНЗОАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ Cd(II) И Ln(III)	86
НОВЫЕ СОЕДИНЕНИЯ НА ОСНОВЕ ТЕТРАЭДРИЧЕСКОГО КЛАСТЕРА {Re ₄ S ₄ }	87
Устные доклады (молодежка).....	88
МЕТАЛЛО-СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ ПИРИДИНОВЫХ ПИЛЛАР[5]АРЕНОВ И КАТИОНОВ Cu(II) и Pd(II)	89
АНТИПРОЛИФЕРАТИВНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ РУТЕНИЯ И ПЛАТИНЫ С ЛИГАНДАМИ НА ОСНОВЕ ДИБУФЕЛОНА	90
СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ИЗУЧЕНИЕ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ СВОЙСТВ ПРОИЗВОДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ 14Й ГРУППЫ В НИЗКИХ СТЕПЕНЯХ ОКИСЛЕНИЯ С о-АМИДОФЕНОЛЯТНЫМИ РЕДОКС-АКТИВНЫМИ ЛИГАНДАМИ.....	91
ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ ДИОКСИДА ТИТАНА, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ОКТАЭДРИЧЕСКИМ КЛАСТЕРНЫМ КОМПЛЕКСОМ МОЛИБДЕНА.....	92
НОВЫЕ БИОАКТИВНЫЕ КОМПЛЕКСЫ Cu(II) и Zn(II) С ИМИНОВЫМИ ПРОИЗВОДНЫМИ 4-АМИНО-1,2,4-ТРИАЗОЛА	93
ЗАРЯДКОМПЕНСИРОВАННЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ НИДО-КАРБОРАНА В СИНТЕЗЕ КОМПЛЕКСОВ ЖЕЛЕЗА(II).....	94
ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ МЕДИ(I) С ПИРИДИЛТРИАЗОЛАМИ	95
ИОДОВИСМУТАТЫ ПРЕДЕЛЬНЫХ ЦИКЛИЧЕСКИХ ДИАММИНОВ С ПОЛИЯДЕРНЫМИ АНИОНАМИ	96
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ДИЗАМЕЩЁННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ КЛОЗО-ДЕКАБОРАТНОГО АНИОНА С НУКЛЕОФИЛАМИ.....	97
ВОДОРАСТВОРИМЫЕ ОКТАЭДРИЧЕСКИЕ ХАЛЬКОГЕНИДНЫЕ КЛАСТЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ВОЛЬФРАМА.....	98
СТРУКТУРА И СВОЙСТВА МОНО- И БИЯДЕРНЫХ ФЕНИЛСОДЕРЖАЩИХ КАРБОКСИЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ.....	99

ПОЛИЯДЕРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ОЛОВА И СВИНЦА С ОРГАНИЧЕСКИМИ ПЕРОКСОЛИГАНДАМИ.....	101
РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ОСНОВАНИЙ ШИФФА	102
СИНТЕЗ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ КЛОЗО-РУТЕНАКАРБОРАНОВ НА ОСНОВЕ МОНО- И ДИЗАМЕЩЕННЫХ НИДО-КАРБОРАНОВ	103
КЛОЗО-/ПСЕВДОКЛОЗО-РУТЕНАКАРБОРАНЫ. СИНТЕЗ И КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ.....	104
РОДИЕВЫЕ МЕТАЛЛОЦИКЛЫ КАК ПИ-ЛИГАНДЫ.....	105
ГИБРИДНЫЕ ПОЛИОКСОМЕТАЛЛАТЫ МОЛИБДЕНА С ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМИ N-ДОНОРНЫМИ ЛИГАНДАМИ.....	106
СИНТЕЗ ПОЛИЯДЕРНЫХ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ ПАЛЛАДИЯ(II) С Mn, Zn, Ni	107
ПОЛУЧЕНИЕ И ИЗУЧЕНИЕ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ pH-ЧУВСТВИТЕЛЬНОГО СЕМЕЙСТВА КОМПЛЕКСОВ {Mo ₆ I ₈ } С H ₂ O И ОН-ЛИГАНДАМИ.....	108
ЗАВИСИМОСТЬ МАГНИТНОЙ АНИЗОТРОПИИ МАЛОНАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ Co(II) ОТ КООРДИНАЦИОННОГО ОКРУЖЕНИЯ ИОНА МЕТАЛЛА	109
ОЛИГОМЕРИЗАЦИЯ β-ДИКЕТИМИНАТНЫХ И ФОРМАМИДИНАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЛАНТАНОИДОВ(II), ОПРЕДЕЛЯЕМАЯ ДОНОРНЫМИ МОЛЕКУЛАМИ ТГФ	110
СИНТЕЗ КАРБОКСИЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ТЕТРАПИРИДИНПЛАТИНЫ(II) И ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ПРОДУКТОВ ИХ ТЕРМИЧЕСКОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ	111
НОВЫЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ МОНОФТОРЗАМЕЩЁННЫХ АНИОНОВ [2-В10Н9F]2- В МЯГКИХ УСЛОВИЯХ.....	112
ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ФОТОЭФФЕКТ В ПЛЕНКАХ ЛЕНГМЮРА-ШЕФФЕРА ИЗ БИС-СЕМИХИНОНОВОГО КОМПЛЕКСА НИКЕЛЯ(II) – ПРОИЗВОДНОГО 3,6-ДИ-ТРЕТ-БУТИЛ-БЕНЗОХИНОНА, АННЕЛИРОВАННОГО 1,3-ДИТИОЛ-2-ТИОКАРБОНИЛЬНЫМ ФРАГМЕНТОМ.....	113
ОКТАЭДРИЧЕСКИЕ ИОДИДНЫЕ КЛАСТЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ МОЛИБДЕНА И ВОЛЬФРАМА С ТИОЛИГАНДАМИ	114
ХАЛЬКОГАЛОГЕНИДНЫЕ И ХАЛЬКОГЕНИДНЫЕ КЛАСТЕРЫ МОЛИБДЕНА С ПИРАЗОЛОМ.....	115
СИНТЕЗ ПОЛУСЭНДВИЧЕВЫХ КОМПЛЕКСОВ НИКЕЛЯ(II) И ПАЛЛАДИЯ(II) НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДЗАМЕЩЕННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ НИДО-КАРБОРАНА	116
ПОЛИЯДЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ЛАНТАНОИДОВ (Sm, Eu, Yb) С ФЕНАНТРЕНХИНОНОВЫМ РЕДОКС-АКТИВНЫМ ЛИГАНДОМ.....	117
УПРАВЛЕНИЕ СТРУКТУРОЙ, РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТЬЮ И ФОТОФИЗИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ КОМПЛЕКСОВ ИРИДИЯ(III) ПУТЕМ ИЗМЕНЕНИЯ СТЕРИЧЕСКОЙ ЗАГРУЖЕННОСТИ ИМИДАЗОЛЬНЫХ ЛИГАНДОВ	118
ОКТАЭДРИЧЕСКИЕ КЛАСТЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ РЕНИЯ С РЕДОКС АКТИВНЫМИ ОРГАНИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ ПИРИДИНОВОГО РЯДА	119

КАРБОКСИЛАТЫ ЦИНКА(II) С ФОТОАКТИВНЫМИ И ФОТОИНЕРТНЫМИ N- ДОНОРНЫМИ ЛИГАНДАМИ: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА, ФОТОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА	120
ОКТАЭДРИЧЕСКИЕ КЛАСТЕРНЫЕ ГАЛОГЕНИДЫ НИОБИЯ И ТАНТАЛА: СИНТЕЗ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ	121
Стендовые доклады	122
СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СМЕШАННОЛАНТАНОИДНЫЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ С КУКУРБИТУРИЛОМ	123
ГИДРИД АЛЮМИНИЯ С АЦЕНАФТЕН-1,2-ДИИМИНОВЫМ ЛИГАНДОМ В РЕАКЦИЯХ ГИДРОБОРИРОВАНИЯ ОКСИДА УГЛЕРОДА (IV)	124
СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ БАРИЯ-ЖЕЛЕЗА(III) С АНИОНАМИ МАЛОНОВОЙ КИСЛОТЫ И ЕЁ ЗАМЕЩЕННЫХ АНАЛОГОВ	125
СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИЯДЕРНЫХ ГИДРОКСОТРИФТОРАЦЕТАТОВ РЗЭ С КУБАНОВЫМ ОСТОВОМ.....	126
ИОДИДНЫЕ И ПОЛИИОДИДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ Sb(III) И Bi(III) С ГИДРОКСИПИПЕРИДИНАМИ.....	127
СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА НОВЫХ ТЕТРАЯДЕРНЫХ СЕЛЕНОИОДИДОВ ВАНАДИЯ С ЯДРОМ {V ₄ OSe ₈ I ₆ }	129
АМИДИНЫ НА ОСНОВЕ НИДО-КАРБОРАНА В РЕАКЦИЯХ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ С СОЛЯМИ ЖЕЛЕЗА(II)	130
ГОМО- И ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ПОЛИЯДЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ d ¹⁰ МЕТАЛЛОВ С 1,5-ДИАЗА-3,7-ДИФОСФАЦИКЛООКТАНАМИ	131
СИНТЕЗ И СТРУКТУРА КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ 3d-МЕТАЛЛОВ С АЦИЛГИДРАЗОНАМИ НА ОСНОВЕ МЕТОКСИБЕНЗГИДРАЗИДОВ	132
МЕТАЛЛОФИЛЬНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В КАРБОКСИЛАТНЫХ КОМПЛЕКСАХ СЕРЕБРА.....	134
БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ КОМПЛЕКСОВ ИВ МЕТАЛЛОВ.....	135
СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ТЕТРАЯДЕРНОГО КОМПЛЕКСА МЕДИ НА ОСНОВЕ О- ХИНОНБЕНЗОКСАЗОЛЬНОГО ЛИГАНДА.....	136
СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА 9,12-ДИБРОМ-ОРТО-КАРБОРАНА	137
СИНТЕЗ ПОЛИЯДЕРНОГО САЛИЦИЛГИДРОКСИМАТНОГО 12-МС-4 МЕТАЛЛАМАКРОЦИКЛИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА	138
КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ МЕДИ(II) С 3-АРИЛИДЕН-1-ПИРРОЛИНАМИ	139
КОМПЛЕКСЫ НИЗКОВАЛЕНТНОГО ЖЕЛЕЗА НА ОСНОВЕ N,N'- ДИАРИЛФЕНАНТРЕНДИИМИНОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ	141
СИНТЕЗ ПОЛИЯДЕРНЫХ ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ КАЛЬЦИЯ И МЕДИ	142
КОМПЛЕКСЫ Sn(IV) С РЕДОКС-АКТИВНЫМИ ПРОСТРАНСТВЕННО- ЗАТРУДНЕННЫМИ О-БЕНЗОХИНОНОВЫМИ ЛИГАНДАМИ И ИХ ГЕТЕРОЛЕПТИЧЕСКИЕ ПРОИЗВОДНЫЕ СОДЕРЖАЩИЕ N-ДОНОРНЫЕ ЛИНКЕРЫ.	143

НЕКЛАССИЧЕСКИЕ ПИНЦЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ Pd(II) НА ОСНОВЕ АМИНОАЛКИЛФОСФИНСУЛЬФИДОВ.....	144
КАРБОНИЛ КАРБОКСИЛАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ПАЛЛАДИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ	145
ВОССТАНОВЛЕНИЕ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА АЦЕНАФТЕН-1,2-ДИИМИНОВЫМИ ПРОИЗВОДНЫМИ АЛЮМИНИЯ	146
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ ЛИГАНДОВ ДЛЯ МОДИФИКАЦИИ МЕТАЛЛ-СОДЕРЖАЩИХ КЛАСТЕРОВ	147
СИНТЕЗ НОВЫХ ПРОСТРАНСТВЕННО-ЗАТРУДНЁННЫХ О-БЕНЗОХИНОВ С ИЗОПРОПИЛЬНЫМИ, ЦИКЛОГЕКСИЛЬНЫМИ И ТРЕТ-ОКТИЛЬНЫМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ	148
САМОСБОРКА 4-ЯДЕРНОГО ФРАГМЕНТА $\{Cu_4(hfac)_2(L^{HF})_x(LF)_{2-x}\}$ С ДЕПРОТОНИРОВАННЫМИ ТРИГИДРОКСИОКСАНАМИ И ГЕТЕРОСПИНОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ С НИТРОКСИЛАМИ.....	149
ОСОБЕННОСТИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ α -НАФТИЛЗАМЕЩЕННОГО 1,4- ДИАЗАБУТАДИЕНА ЩЕЛОЧНЫМИ МЕТАЛЛАМИ И СЭНДВИЧЕВЫМИ КОМПЛЕКСАМИ Yb(II).....	150
СИНТЕЗ НОВЫХ ВОДОРАСТВОРИМЫХ КАРБОКСИЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПЛАТИНЫ (II) С ЗАМЕЩЕННЫМИ ЛУТИДИНАМИ	151
СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ Cu(I)-Mn(II) НА ОСНОВЕ НЕОКУПРОИНА	152
ВОССТАНОВЛЕНИЕ ЭКЗО-ПОЛИЭДРИЧЕСКОГО НИТРИЛИЕВОГО ЗАМЕСТИТЕЛЯ КАК НОВЫЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ АММОНИО-КЛОЗО-ДОДЕКАБОРАТОВ	153
СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ Co(II) И Zn(II) С АНИОНАМИ ЦИННАМИЛИДЕНМАЛОНОВОЙ КИСЛОТЫ И N-ДОНОРНЫМИ ЛИГАНДАМИ	154
ЦВИТТЕР-ИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ НА ОСНОВЕ 3,6-ДИ-ТРЕТ-БУТИЛ- ПИРОКАТЕХИНА АННЕЛИРОВАННОГО 1,3-ДИТИОЛЬНЫМ ЦИКЛОМ	155
СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ТЕТРАСУЛЬФИДА НИОБИЯ.....	156
ХАЛЬКОГАЛОГЕНИДЫ И ОКСОХАЛЬКОГАЛОГЕНИДЫ МЕТАЛЛОВ 4-5 ГРУПП.....	157
ТЕРМОХРОМИЗМ И ВАПОХРОМИЗМ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ПОЛИЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ МЕДИ(I) С P,N-ЛИГАНДАМИ.....	158
НОВЫЕ ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСОВ ЗОЛОТА(I) И ФЕНИЛВИНИЛИДЕНОВ МАРГАНЦА И РЕНИЯ	159
АДСОРБЦИОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ МОНО- И БИЯДЕРНЫХ ГИДРОКСИЭТИЛИДЕНДИФОСФОНАТОВ ОКСОВАНАДИЯ(IV).....	160
ПРОВОДИМОСТЬ В «РАСТВОРНЫХ» ПЛЕНКАХ ПРИРОДНЫХ ПОРФИРИНОВ	161
НОВЫЙ ГЕСКАМЕТИЛАТНЫЙ ОКТАЭДРИЧЕСКИЙ КЛАСТЕРНЫЙ КОМПЛЕКС РЕНИЯ КАК УДОБНЫЙ ПРЕКУРСОР ДЛЯ МОДИФИКАЦИИ ЛИГАНДНОГО ОКРУЖЕНИЯ.....	162

ПИНЦЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ Pd(II) NCS-ТИПА: СИНТЕЗ И ПРОТИВООПУХОЛЕВАЯ АКТИВНОСТЬ	163
МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ С РЕДОКС-АКТИВНЫМИ ЛИГАНДАМИ АНИЛАТНОГО ТИПА.....	164
ПЕРВЫЙ ПРИМЕР ДИСПРОПОРЦИОНИРОВАНИЯ ГАЛОГЕНИДА ОДНОВАЛЕНТНОГО ЛАНТАНОИДА.....	165
СИНТЕЗ КОНЬЮГАТОВ БИС(ДИКАРБОЛЛИЛ) КОБАЛЬТА И ЖЕЛЕЗА С ХОЛЕСТЕРИНОМ	166
Заочное участие.....	167
КОМПЛЕКСЫ МЕДИ(II) С РЕДОКС-АКТИВНЫМИ ЛИГАНДАМИ НА ОСНОВЕ КАТЕХОЛАЛЬДИМИНОВ.....	168
ПОЛИКАРБОКСИЛАТНЫЕ И О-СЕМИХИНОЛЯТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В ОБЛАГОРАЖИВАНИИ УГЛЕВОДОРОДНОГО ТОПЛИВА И ПОЛУЧЕНИИ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ СЕРЫ.....	169
ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ АНТИБИОТИКОВ С ПОМОЩЬЮ МЕМБРАН НА ОСНОВЕ КЛОЗО-БОРАТНОГО АНИОНА.....	170
КАРКАСНЫЕ КОМПЛЕКСЫ (Cu, Mn, Ln) С СЕСКВИОКСАНОВЫМИ ЛИГАНДАМИ: КАТАЛИТИЧЕСКИЕ И ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА	171
НЕЭМПИРИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ОБМЕННЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ МО С ПЕРЕХОДНЫМИ МЕТАЛЛАМИ В КОМПЛЕКСАХ С ДИТИОКСАМИДОМ.....	172
ЛЮМИНЕСЦИРУЮЩИЕ ТЕТРАЯДЕРНЫЕ КЛАСТЕРЫ МЕДИ(I) С ДИАЛКИЛЦИАНАМИДНЫМИ ЛИГАНДАМИ	173
ЦИКЛОМЕТАЛЛИРОВАННЫЕ КОМПЛЕКСЫ ИРИДИЯ(III) С НОРБОРНЕНЗАМЕЩЕННЫМИ ПИКОЛИНАТНЫМИ ЛИГАНДАМИ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ ВОДОРАСТВОРИМЫЕ ПОЛИМЕРЫ НА ИХ ОСНОВЕ	174
СИНТЕЗ ПОЛИСТИРОЛА В ПРИСУТСТВИИ ПАРАМАГНИТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ОЛОВА(IV): ВЛИЯНИЕ РЕДОКС-АКТИВНОГО ЛИГАНДА	175
КОНСТРУИРОВАНИЕ ДИМЕРНЫХ И ТРИМЕРНЫХ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ ЗА СЧЕТ ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ ПОРФИРИНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ Zn ^{II} , Mn ^{III} И Sn ^{IV}	176
СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА НИТРОПРУССИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ МЕДИ(II).....	177
ОЛОВООРГАНИЧЕСКИЕ КОМПЛЕКСЫ С ЛЕКАРСТВЕННЫМ ПРЕПАРАТОМ АБИРАТЕРОН.....	178
СИНТЕЗ И БИОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОНЬЮГАТОВ ПОЛИЭДРИЧЕСКИХ ГИДРИДОВ БОРА С КУРКУМИНОМ.....	180
ТРИГОНАЛЬНО-ПРИЗМАТИЧЕСКИЕ КОМПЛЕКСЫ ИНДИЯ, СОДЕРЖАЩИЕ МОНО- И ДИАНИОН О-ИМИНОБЕНЗОХИНОНА И 2,2'-БИПИРИДИЛ.....	181
η^6 – (АРЕН)ХРОМТРИКАРБОНИЛЬНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ПИРОКАТЕХИНА	182

БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ДВОЙНЫХ ПСЕВДОПОЛИМЕРНЫХ ДИТИОКАРБАМАТНО-ХЛОРИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ Au(III)–Ag(I) В ОТНОШЕНИИ МИКОБАКТЕРИАЛЬНОГО ШТАММА <i>M. SMEGMATIS</i>	183
ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ПЛАСТИФИКАТОРА НА ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЙ СЕНСОР СОЗДАННЫЙ НА ОСНОВЕ КЛАСТЕРНОГО АНИОНА БОРА	184
ФОТОРЕАКЦИИ КАРБониЛА ХРОМА С ПРОИЗВОДНЫМ ЦИКЛОПЕНТА[CD]ПИРЕН-3,4-ДИОНА И ФУЛЛЕРЕНА С ДИМЕТИЛПИРИДИНДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТОЙ....	185
МОНОЗАМЕЩЁННЫЕ ФОСФОРИЛИРОВАННЫЕ ПИЛЛАР[5]АРЕНА ДЛЯ СВЯЗЫВАНИЯ РЯДА КАТИОНОВ S- И P-МЕТАЛЛОВ.....	186
ПОЛУЧЕНИЕ ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ {Ni–Ln} ПИРИДОНАТНО-КАРБОКСИЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ.....	187
ФОТОАКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ КЛАСТЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ МОЛИБДЕНА И ХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННОЙ ХЛОПКОВОЙ ТКАНИ	188
«УТЕРЯННЫЙ» КЛАСТЕР $Cp_4Ru_4(\mu-CO)_4$. ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ УПАКОВКИ	189
КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ DFT МОДЕЛИРОВАНИЕ БИЯДЕРНОГО ЦИТРАТНОГО КОМПЛЕКСА $[V_2O_2(Cit)_2]^{4-}$ С ПОЛИМЕРНЫМИ ЛИГАНДАМИ	190
МЕТАЛЛОПРОМОТИРУЕМОЕ СОЧЕТАНИЕ АРИЛИЗОЦИАНИДОВ С N-ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМИ ТИОНАМИ	191
СИНТЕЗ И МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ДИЗАЙН ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАРБОКСИЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПАЛЛАДИЯ(II)	192
ТВЕРДОКОНТАКТНЫЕ СЕНСОРЫ С НАНОРАЗМЕРНЫМ УГЛЕРОДНЫМ ЕМКОСТНЫМ ЭЛЕМЕНТОМ НА ОСНОВЕ КЛАСТЕРНЫХ АНИОНОВ БОРА	194
ВОССТАНОВЛЕНИЕ ДИИМИНОВ АЦЕНАФТЕНОВОГО РЯДА МЕТАЛЛИЧЕСКИМ ОЛОВОМ	195
КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ DFT МОДЕЛИРОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СПОСОБНОСТИ ПЛАТИНОВЫХ И ПЛАТИНО-ВАНАДИЕВЫХ КЛАСТЕРОВ.....	196
РОЛЬ РЕДОКС-АКТИВНЫХ ЛИГАНДОВ КОМПЛЕКСОВ ОЛОВА(IV) И СУРЬМЫ(V) В ЭЛЕКТРОАКТИВАЦИИ ТИОЛОВ И СИНТЕЗЕ ДИСУЛЬФИДОВ	197
ПЕРОКСИДНОЕ ОКИСЛЕНИЕ БИЯДЕРНЫХ ДИЭТИЛЕНТРИАМИНПЕНТААЦЕТАТОВ КОБАЛЬТА(II) В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ.....	198

Пленарные доклады

НА ПУТИ К СОЗДАНИЮ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ СПИНТРОНИКИ, МОЛЕКУЛЯРНОЙ ЭЛЕКТРОНИКИ И КВАНТОВОГО КОМПЬЮТИНГА

Аздошин С.М.

*Федеральный исследовательский центр проблем химической физики
и медицинской химии Российской академии наук, Черногловка, РФ
E-mail: aldoshin@icp.ac.ru*

В современном обществе информационные технологии занимают лидирующие позиции в ускорении научно-технического прогресса. Стремительное развитие компьютерной техники, способствовавшее всеобщему прогрессу человечества, заметно замедляется в результате достижения предела, который не позволяет уменьшать размеры логических элементов, сохраняя при этом быстродействие и длительность хранения информации. Данную проблему можно преодолеть с помощью объединения подходов классической спинтроники с мономолекулярными технологиями. Оно реализуется в рамках крупного научного проекта «Фундаментальные основы спиновых технологий и направленного конструирования «умных» полифункциональных материалов для спинтроники и молекулярной электроники» консорциумом организаций: Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН (ранее – Институт проблем химической физики РАН), Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Международный томографический центр СО РАН, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН и Южный федеральный университет.

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

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

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

**IX Всероссийская конференция по химии полиядерных соединений и кластеров «Кластер-2022»
4-7 Октября, 2022, Нижний Новгород**

КАТАЛИЗ В СОВРЕМЕННОМ ОРГАНИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ

Белецкая И.П.

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет,
Москва, Ленинские годы 1, стр. 3*

ХИМИЯ ПОЛИЯДЕРНЫХ ТЕТРАПИРРОЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ – УНИВЕРСАЛЬНЫЙ КЛЮЧ К СОЗДАНИЮ НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

Горбунова Ю.Г.^{1,2}

¹ Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, РФ

² Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, РФ

E-mail: yulia@igic.ras.ru

Координационные соединения на основе тетрапиррольных лигандов, в том числе полиядерные, нашли широкое применение в науке, технике и современных технологиях в качестве красителей, катализаторов, в том числе в фото- и электрокатализе, оптических хемосенсоров для катионов металлов, селективных рецепторов органических соединений, индукторов и селекторов, в нелинейной оптике, органической электронике, в качестве мономолекулярных магнитов, фотосенсибилизаторов для фотодинамической терапии (ФДТ) ряда онкозаболеваний и для антимикробной ФДТ, электрохромных материалов [1-4]. В докладе будут представлены синтетические подходы к получению новых функционализированных тетрапиррольных производных с акцентом на поиск новых эффективных фотосенсибилизаторов для медицины, в том числе антибактериальной фотодинамической терапии [5-13].

Благодарность

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

Ссылки

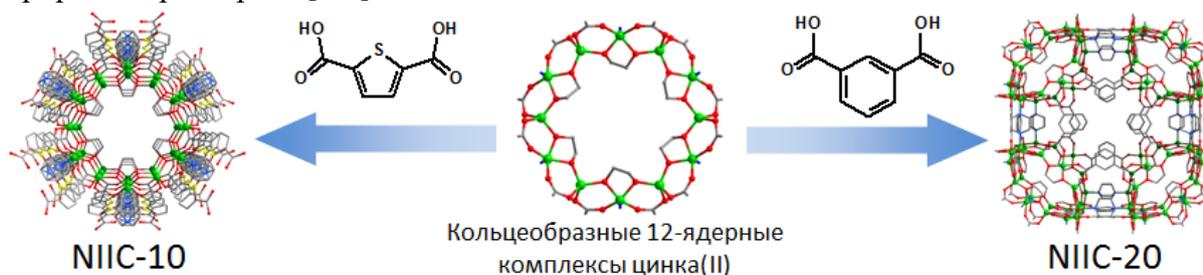
- [1] Koifman, O. I.; Ageeva, T.A.; Beletskaya et al. *Macroheterocycles* **2020**, 13 (4), 311.
- [2] Martynov, A. G.; Safonova, E. A.; Tsivadze, A.Y. Gorbunova, Y. G. *Coord. Chem. Rev.* **2019**, 387, 325.
- [3] Abdulaeva, I. A.; Birin, K. P.; Bessmertnykh-Lemeune, A. et al. *Coord. Chem. Rev.* **2020**, 407, 213108.
- [4] Gorbunova Yu.G., Enakieva Yu.Yu., Volostnykh M.V. et al. *Rus. Chem. Rev.*, **2022**, 91, RCR5038
- [5] Otvagin V.F., Kuzmina N.S., Krylova L.V., et al. *J. of Medic. Chem.*, **2019**, 62, 24, 11182.
- [6] Jiménez-Munguía I.; Fedorov A.K.; Abdulaeva I.A. et al. *Biomolecules*, **2019**, 9, 853.
- [7] Kolesnikov I.E., Kurochkin M.A., Meshkov I.N. et al. *Materials and Design*, **2021**, 203, 109613.
- [8] Kolomeychuk F.M., Safonova E.A., Polovkova M.A. et al. *J. of the Amer. Chem. Soc.*, **2021**, 143, 14053.
- [9] Babailov S.P., Polovkova M.A., Kirakosyan G.A. et al. *Sensors and Actuat. A: Phys.* **2021**, art. 112933.
- [10] Polivanovskaia D. A, Konstantinova A.N., Birin K. P, et al. *Membranes*, **2022**, 12, 846.
- [11] Bunin, D.A.; Ndebele, N.; Martynov, et al. *Molecules*, **2022**, 27, 524.
- [12] Gvozdev D.A., Solovchenko A.E., Martynov A.G., et al. *Photonics*, **2022**, in print.
- [13] Bunin D. A., Martynov A. G., Safonova E. A., et al. *Dyes and Pigments*, **2022**, in print.

ПОРИСТЫЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ 12-ЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ Zn(II)

Дыбцев Д.Н., Лысова А.А., Самсоненко Д.Г., Коваленко К.А., Федин В.П.

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, 630090, г. Новосибирск.
пр. Ак. Лаврентьева, 3
E-mail: dan@niic.nsc.ru

Значительная часть известных на данный момент пористых металл-органических координационных полимеров (МОКП) построена на основе полиядерных комплексов, что повышает стерическую жесткость каркаса, а также существенно обогащает возможности структурного дизайна и варьирования функциональных свойств получаемых соединений. Недавно были синтезированы пористые МОКП семейства НИИС-10/20-G (НИИС = Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry) на основе кольцеобразных 12-ядерных комплексов цинка(II), сборка которых происходит в контролируемых условиях [1,2]. Геометрия углового карбоксилатного мостикового лиганда влияет на способ упаковки колец в пространстве и определяет характер пористой структуры: микропористый в НИИС-10 или мезопористый в НИИС-20 (см. рис.). Особенностью соединений НИИС-10/20-G служат гликольные фрагменты (G), декорирующие внутренний обод кольцевых блоков и определяющие адсорбционные свойства МОКП. Получен широкий ряд изоструктурных соединений НИИС-10/20-G, в которых в качестве G выступают различные гликоли, глицерин, катехол. Изучены люминесцентные свойства полученных соединений, в т.ч. в зависимости от природы гостевых частиц. Подробно исследованы адсорбционные характеристики по отношению к газам, парам углеводородов, ионам и выявлены интересные закономерности в зависимости от природы и размера G [1-3].



Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 18-13-00203).

Ссылки

- [1] Lysova A.A., Samsonenko D.G., Dorovatovskii P.V., Lazarenko V.A., Khrustalev V.N., Kovalenko K.A., Dybtsev D.N., Fedin V.P., *J. Am. Chem. Soc.*, **2019**, *141*, 17260.
- [2] I. Lysova A.A., Samsonenko D.G., Kovalenko K.A., Nizovtsev A.S., Dybtsev D.N., Fedin V.P., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2020**, *59*, 20561.
- [3] Lysova A.A., Kovalenko K.A., Dybtsev D.N., Klyamkin S.N., Berdonosova E.A., Fedin V.P., *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2021**, *328*, 111477.

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ КЛАСТЕРЫ БОРА В СИНТЕЗЕ НОВЫХ ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ

Жижин К.Ю.¹

¹*Институт общей и неорганической химии РАН им. Н. С. Курнакова, Москва*
E-mail: zhizhin@igic.ras.ru

Кластерные анионы бора представляют собой уникальную платформу для конструирования функциональных молекулярных систем и материалов. В докладе обсуждаются некоторые закономерности реакционной способности неорганических кластеров бора и их замещенных производных, которые стали основой для химического конструирования новых веществ и материалов биомедицинского назначения.

Были созданы новые типы противовирусных препаратов на основе кластерных анионов бора – как каркасных соединений, способных к селективному ингибированию штаммов вируса гриппа, предложен ряд потенциальных препаратов для проведения БНЗТ амидинового типа, обладающих минимальной цитотоксичностью ($IC_{50} = 1 - 10$ мМоль/л) и острой токсичностью ($LD_{50} = 350 - 400$ мг/кг), что на порядки ниже токсичности применяемого на практике боркаптата натрия (BSH).

Разработаны методы получения борсодержащих ультралегких материалов за счет иммобилизации кластерных соединений бора в аэрогелевых матрицах SiO_2 . Такие материалы обладают высокой удельной поверхностью (~ 750 м²/г) и пористостью ($\sim 95\%$), а благодаря высокому содержанию бора (до ~ 1.2 мольных %) аэрогелевый материал показывает высокую способность к захвату тепловых и эпитепловых нейтронов, превосходящую известные полимерные аналоги. На основе разработанных нами аэрогелей могут быть созданы изделия для биологической защиты пациентов и медицинского персонала при реализации технологии ^{10}B -нейтронозахватной терапии злокачественных опухолей в условиях клиники.

Одной из наиболее актуальных задач на данный момент является создание веществ - тераностиков, сочетающих в себе функционал лекарственного средства и группы для проведения диагностики. Сочетание ПЭТ меток с борным остовом позволяет создавать новые препараты для ^{10}B -нейтронозахватной терапии злокачественных опухолей, в том числе проводить исследования их клинической эффективности малоинвазивными методами.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ проект № 21-13-00450

НУКЛЕОФИЛЬНОСТЬ МЕТАЛЛОВ В КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКОМ ДИЗАЙНЕ

Кукушкин В.Ю.

*Институт химии, Санкт-Петербургский государственный университет,
Санкт-Петербург, Российская Федерация
E-mail: v.kukushkin@spbu.ru*

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

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

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 20-13-00144.

Ссылки

- [1] (a) A. S. Mikherdov, A. S. Novikov, V. P. Boyarskiy and V. Yu. Kukushkin, *Nat. Commun.*, **2020**, *11*, Article number 2921; (b) 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; (c) A. V. Rozhkov, E. A. Katlenok, M. V. Zhmykhova, A. Yu. Ivanov, M. L. Kuznetsov, N. A. Bokach, V. Yu. Kukushkin, *J. Am. Chem. Soc.*, **2021**, *143*, 15701.
- [2] (a) A. V. Rozhkov, M. A. Krykova, D. M. Ivanov, A. S. Novikov, A. A. Sinelshchikova, M. V. Volostnykh, M. A. Konovalov, M. S. Grigoriev, Y. G. Gorbunova and V. Yu. Kukushkin, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2019**, *58*, 4164–4168; (b) L. E. Zelenkov, A. A. Eliseeva, S. V. Baykov, D. M. Ivanov, A. I. Sumina, R. M. Gomila, A. Frontera, V. Yu. Kukushkin, N. A. Bokach, *Inorg. Chem. Front.*, **2022**, *9*, 2869.
- [3] D. M. Ivanov, N. A. Bokach, V. Yu. Kukushkin, A. Frontera, *Chem. Eur. J.*, **2022**, *28*, e202103173.

МОНОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ МАГНЕТИКИ (SIM) НА ОСНОВЕ КООРДИНАЦИОННЫХ КОМПЛЕКСОВ ЛАНТАНОИДОВ

Трифонов А.А.^{1,2}, Радькова Н.Ю.^{1,2}, Толпыгин А.О.^{1,2}, Селихов А.Н.^{1,2},
Любов Д.М.^{1,2}, Лонг Ж.³, Ларионова Ю.³,

¹ Институт металлоорганической химии РАН, Нижний Новгород, РФ.

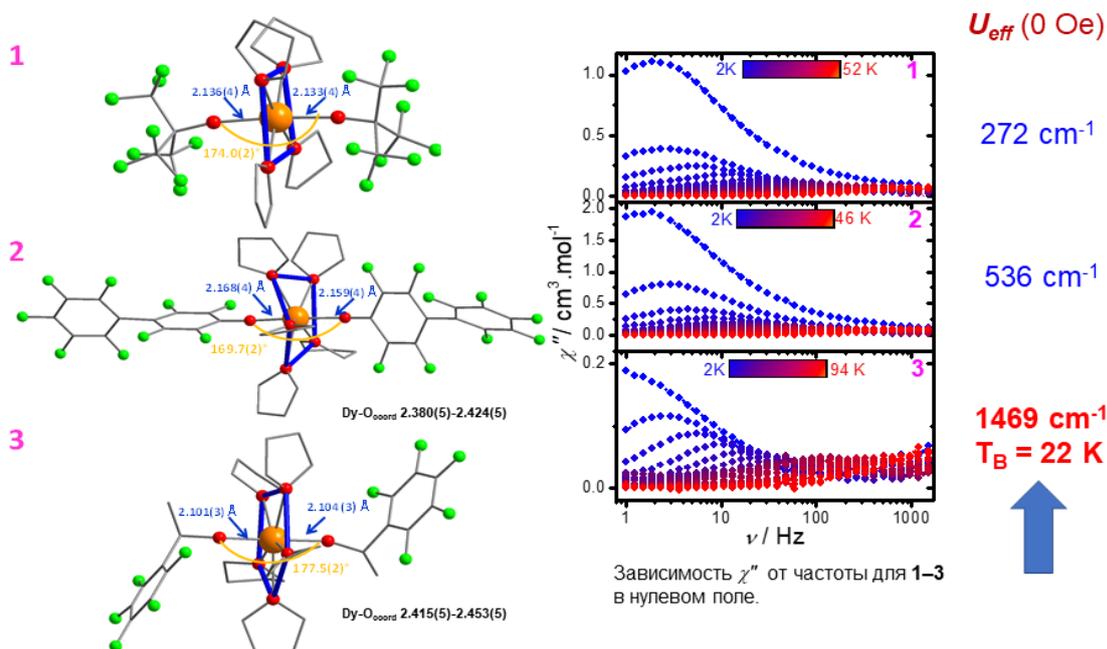
² Институт элементоорганических соединений РАН, Москва, РФ.

³ Institut Charles Gerhardt, Université de Montpellier, Montpellier, France.

E-mail: trif@iomc.ras.ru

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

Комплекс $[\text{Dy}\{\text{OCH}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{Me})\}_2(\text{THF})_5][\text{BPh}_4]$ наряду с наибольшими значениями анизотропного барьера ($U_{\text{eff}} = 1469 \text{ см}^{-1}$) и температуры блокировки ($T_d = 22 \text{ К}$) среди известных неметаллоценовых комплексов Dy^{3+} демонстрирует двойную лиганд- и металлцентрированную фотолюминесценцию.



Благодарность

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

ПОЛИИОДОВИСМУТАТЫ ЦИКЛИЧЕСКИХ ДИАММИНОВ: ОПТИМИЗАЦИЯ ЗАПРЕЩЕННОЙ ЗОНЫ НА ПУТИ К БЕССВИНЦОВОЙ ФОТОВОЛЬТАИКЕ

Шевельков А.В.¹, Шестимерова Т.А.¹, Быков А.В.¹, Голубев Н.А.¹

¹ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет,
Москва, Ленинские годы 1, стр. 3
E-mail: shev@inorg.chem.msu.ru

Известные более 10 лет светопоглощающие материалы на основе неорганических и гибридных галогенплюмбатов обеспечивают почти 25%-ную эффективность преобразования солнечного света в электричество [1]. Тем не менее, наличие свинца в их составе вызывает опасения по части безопасности фотогальванических элементов на их основе, что привело к интенсивному исследованию бессвинцовых галогенметаллатов как потенциальных материалов для солнечных ячеек. Одним из основных требований, предъявляемым к материалам-кандидатам является малое значение запрещенной зоны при разумной термической устойчивости комплексов в условиях рабочих температур (~100 °С). Естественным кандидатом на замену свинца является его сосед в периоде – висмут. Однако оказалось, что ширина запрещенной зоны галогенвисмутатов слишком велика для использования в фотовольтаике [2]. Мы предложили подход к регулированию запрещенной зоны с помощью внедрения дополнительных молекул I₂ или анионов I_n⁻ (n = 3, 5, ...), связывающих иодовисмутатные анионы в протяженные структуры с понижением ширины запрещенной зоны до приемлемых величин порядка 1.5 эВ и ниже.

В настоящей работе показаны методы синтеза полииодовисмутатов циклических диаммонийных катионов с использованием исходных полииодидов, обсуждена роль катионов как темплатов и полигалогенидных фрагментов, связывающих иодовисмутатные анионы набором слабых ковалентных и нековалентных взаимодействий. Показана взаимосвязь между кристаллическим и электронным строением полииодовисмутатов, а также приведены примеры комплексов с высокой термической устойчивостью.



Рисунок 1. Фрагмент аниона в структуре (C₅N₂H₁₄)₂{[Bi₂I₁₀](I₂)}

Благодарность

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант № 21-53-50007.

Ссылки

- [1] Leong W.L. et. al. *Adv. Mater.* **2016**, 28, 2439
[2] Zhang L., Wang K., Zou B. *ChemSusChem* **2019**, 12, 1612

Ключевые доклады

СИНТЕЗ КОНЬЮГАТОВ БИС(ДИКАРБОЛЛИДА) КОБАЛЬТА С ХОЛЕСТЕРИНОМ КАК ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ АГЕНТОВ ДЛЯ БНЗТ

Брегадзе В.И.

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова (ИНЭОС РАН),
Москва, ул. Вавилова, д. 28, стр. 1.

E-mail: bre@ineos.ac.ru

Одним из способов лечения больных раком методом бор-нейтронозахватной терапии рака (БНЗТ) является избирательное введение в раковые клетки липосом, содержащих соединения бора. Для решения указанной задачи необходимо синтезировать конъюгаты борных кластеров с холестерином, которые являются предшественниками липосом. В то же время целесообразно использовать борные полиэдры с повышенным количеством атомов бора в молекуле. В качестве таких кластеров использовались производные бис(дикарболлида) кобальта, содержащие в своей структуре 18 атомов бора. На схеме 1 приведён синтез целевых борсодержащих липидов из диоксанового производного бис(дикарболлида) кобальта и amino- или карбокси-производного холестерина [1].

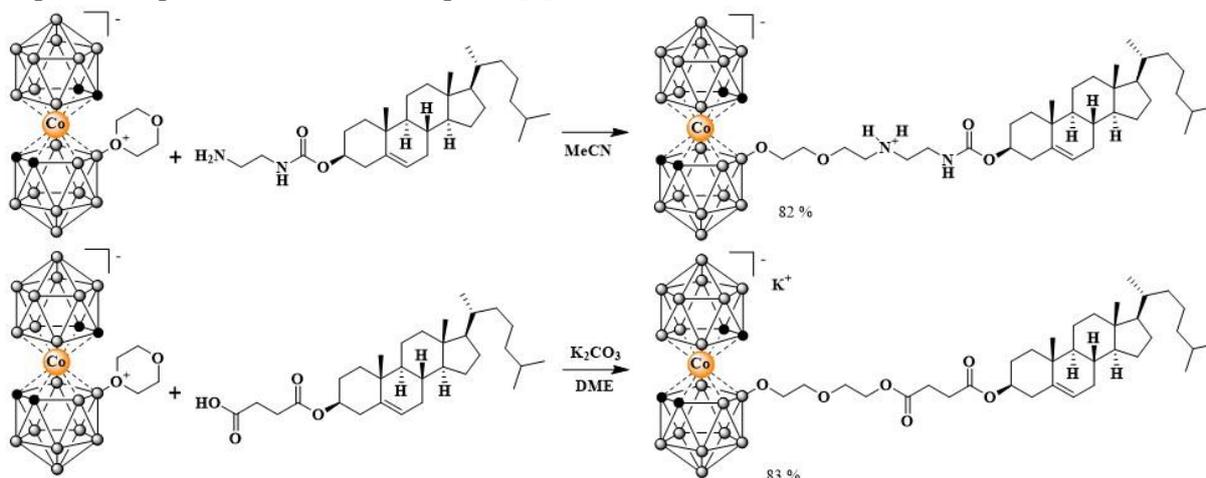


Схема 1. Синтез конъюгатов бис(дикарболлида) кобальта с холестерином.

Получена также серия конъюгатов борных кластеров с холестерином, содержащих разные типы борных полиэдров и различное строение спейсера [2]. На основе борсодержащих липидов совместно с индийскими коллегами были получены борсодержащие липосомы [1,3].

Ссылки

- [1] V.I. Bregadze, I.B. Sivaev, R.D. Dubey, A. Semioshkin, A.V. Shmal'ko, I.D. Kosenko, K.V. Lebedeva, S. Mandal, P. Sreejyothi, A. Sarkar, Z. Shen, A. Wu, N.S. Hosmane. *Chemistry—A European Journal*, **2020**, 26, 13832.
- [2] A.A. Druzina, A.V. Shmalko, E.P. Andreichuk, O.B. Zhidkova, I.D. Kosenko, A.A. Semioshkin, I.B. Sivaev, S. Mandal, Z. Shen, V.I. Bregadze, *Mendeleev Communications*, **2019**, 29, 628-630.
- [3] R.D. Dubey, A. Sarkar, Z. Shen, V.I. Bregadze, I.B. Sivaev, A.A. Druzina, O.B. Zhidkova, A.V. Shmal'ko, I.D. Kosenko, P. Sreejyothi, S. Mandal, *J. Pharm. Sci.*, **2021**, 110, 1365-1373.

СКОЛЬКО ИЗОМЕРОВ У МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КЛАСТЕРОВ?

Игнатов С.К.¹, Пантелеев С.В.², Стешин И.С.¹, Разуваев А.Г.¹, Masunov A.²

¹ ННГУ им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, пр. Гагарина 23

² University of Central Florida, Orlando, USA

E-mail: skignatov@gmail.com

Атомные металлические кластеры нано- и субнанометрового размера являются физико-химическими объектами, не имеющими простой и надежной теории их химического строения. В отличие от органических молекул, структуру которых легко предсказать на основе простых принципов, структура кластеров, предсказываемая, например, квантовохимическими методами, часто демонстрируют удивительное структурное разнообразие, зависящее от размера, спинового состояния и природы металла. Как с фундаментальной, так и с практической точек зрения было бы исключительно интересно получить весь набор структур, которые могут существовать для данного типа металла и размера кластера n (нуклеарности), установить количество всех возможных изомеров N в зависимости от n , и изучить особенности и общие закономерности их электронной структуры и физико-химических свойств. В докладе обсуждаются результаты наших работ, в которых методами глобальной DFT-оптимизации делается попытка установить полное число структурно-уникальных изомеров субнаноразмерных кластеров Mg₂-Mg₅₅. С этой целью различными методами генерируются обширные наборы исходных структур (до 9000 структур с экстраполяцией к бесконечности), для которых проведена DFT-оптимизация геометрии (BP86/6-31G(d)), и найденные локальные минимумы классифицируются с целью установления набора неизоморфных изомеров. Обнаружено, что число возможных уникальных изомеров N быстро растет с числом атомов n ; однако оно значительно меньше, чем количество возможных неизоморфных графов, которые существуют для данного n . Число изомеров Mg₂-Mg₁₃, найденных методом DFT, составляет всего 543 и растет с n примерно как n^4 , тогда как N экстраполированное к бесконечному числу стартовых структур, растет как n^8 . Для кластеров Mg₂-Mg₁₀ построена полная генеалогическая карта образования всех возможных изомеров. Структуры, найденные на уровне DFT, были использованы для параметризации эмпирических потенциалов – Гупты (GP), модифицированного потенциала Саттона-Чена (SCG3) и потенциала нового поколения МТР. С помощью потенциалов GP и SCG3 были оптимизированы структуры Mg₂-Mg₅₅ (до 30000 структур каждой нуклеарности) для уточнения зависимости $N(n)$ в диапазоне $n = 2-55$. При этом на основе DFT-калиброванного потенциала МТР удастся предсказывать структуры кластеров Mg₂₅-Mg₃₅ практически с квантовохимической точностью. DFT-расчеты электронных параметров, впервые проведенные для всех 1322 найденных изомеров Mg₂-Mg₃₅, демонстрируют возможности структурно-селективного синтеза для ряда n , существование изомеров со структурой нанотрубок, а также ряд необычных зависимостей электронных свойств, позволяющих упростить поиск наиболее выгодных изомеров.

Благодарность.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект 20-03-00282)

РОЛЬ ЛИТИЯ В ОБРАЗОВАНИИ УСТОЙЧИВЫХ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ С ИОНАМИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Кискин М.А.

*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
Москва, Ленинский проспект 31
E-mail: mkiskin@igic.ras.ru*

Щелочные ионы металлов не являются классическим объектам координационной химии, поскольку связывание с донорными центрами реализуется за счет ионных взаимодействий, без участия донорно-акцепторного механизма. Ионы лития, натрия, калия, цезия встраиваются в кристаллическую решетку координационных соединений для компенсации заряда анионных соединений в виде акватированных катионов, катионов с краун эфирами, катионов, связанных фрагментами комплексов за счет образования связей М–О. В некоторых комплексах щелочные металлы играют важную роль, поскольку с их помощью можно управлять кристаллической решеткой, взаимным расположением донорных лигандов и результатом подобных химических модификаций может быть настройка функциональных свойств комплексов.

Химия карбоксилатных комплексов во многом связана с использованием солей карбоновых кислот с катионами щелочных металлов, в качестве стартового материала. В основном реакции обмена солей карбоновых кислот с солями *d*-металлов протекают с образованием комплексов, без вхождения *s*-металла в их состав. Но есть исключения - уникальные стабильные молекулярные/полимерные карбоксилатные *d*-соединения, образование которых невозможно без *s*-катионов, поскольку их металлоостов сформирован обоими типами металлов. Устойчивость таких гибридных соединений, в которых присутствует ионное и донорно-акцепторное связывание металлов с органическими лигандами, подтверждено исследованиями химической активности и физико-химическими методами. Такой класс соединений представляет особый интерес при дизайне функциональных соединений, в том числе сорбентов, магнитных материалов, прекурсоров сложных оксидов (рис. 1).



Рисунок 1. Схема образования Li-*d* координационных соединений.

Благодарность

Автор выражает благодарность Российскому научному фонду (проект № 19-13-00436) за финансовую поддержку.

СИНТЕЗ ГЕТЕРО-*d/f*-МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КЛАСТЕРОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГИДРОСУЛЬФИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ *d*-МЕТАЛЛОВ

Конченко С.Н.¹, Афонин М.Ю.¹, Конохова А.Ю.¹, Дёмкин А.Г.¹, Сухих Т.С.¹

¹ Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
Новосибирск, 630090, просп. Академика Лаврентьева, 3
E-mail: konch@niic.nsc.ru

Гетеро-*d/f*-металлические кластерные комплексы рассматриваются как перспективные объекты широкого спектра научного и практического интереса: катализ, магнитные, фотофизические, магнето- и термокалориметрические материалы и др. Среди известных гетеро-*d/f*-металлических комплексов соединения с халькогенидными мостиками, пожалуй, одни из самых малочисленных и малоизученных. Вместе с тем, сочетание парамагнитных ионов *d*-металлов (*d*M) с ионами лантаноидов (Ln), связанных через мостиковые атомы халькогенов, интересны, например, как объекты с уникальными магнитными свойствами [1].

Перспективными реагентами для синтеза сульфидных координационных кластеров, содержащих *d*M и Ln в одной молекуле являются гидросульфидные комплексы *d*M типа $[L_x^dM(SH)_y]$, представляющих собой достаточно сильные кислоты, способные реагировать непосредственно с алкильными, аллильными, амидными и др. комплексами Ln, либо быть депротонированными сильными основаниями и в виде анионов вступать в реакции ионного обмена с электрофильными комплексами Ln.

В докладе обсуждаются результаты реализации этих двух синтетических подходов. А именно: набор и строение полученных *d*M/Ln кластеров, наблюдаемые закономерности и некоторые свойства. Примеры синтезированных соединений показаны на рисунке 1.

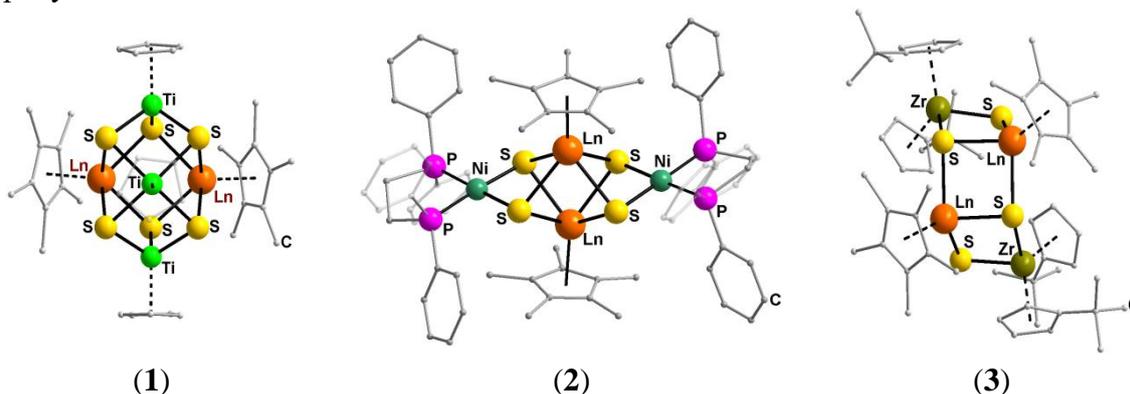


Рисунок 1. Строение молекул кластерных комплексов $[(CpTi)_3(\mu_3-S)_6(Cp^*Ln)_2]$ (1), $[(dppf)Ni)_2(\mu_3-S)_4(Cp^*Dy)_2]$ (2), $[^{tBu}Cp_2Zr(\mu-S)(\mu_3-S)LnCp^*]_2$ (3).

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (пр. № 16-13-10294) и Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (пр. № 121031700321-3, 121031700313-8).

Ссылки

[1] L.E. Darago, M.D. Boshart, B.D. Nguyen et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **2021**, *143*, 8465.

ReI₃ КАК ПРЕДШЕСТВЕННИК ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПНИКТОГЕНИДО- И ХАЛЬКОГЕНИДОЦИАНИДНЫХ КЛАСТЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ РЕНИЯ

Миронов Ю.В., Пронин А.С., Гайфулин Я.М.

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

E-mail: yuri@niic.nsc.ru

В данной работе было установлено, что использование ReI₃ в качестве стартового соединения и относительно невысоких температур синтеза (T = 350–550°C) открывает широкие возможности для получения новых кластерных соединений. Впервые получены цианидные кластерные комплексы рения с такими внутренними лигандами, как CCN³⁻ (Рис. 1а), PO³⁻, PO₂³⁻, As³⁻, AsO³⁻, Sb³⁻, Vi³⁻, некоторые из которых описаны впервые. Обнаружено, что свойства пниктоген-содержащих кластерных соединений существенно отличаются от свойств ранее полученных халькогенидных кластеров. Так, на примере тетраэдрических комплексов с элементами 15 группы продемонстрирована возможность модификации внутреннего лигандного окружения без разрушения кластерного ядра.

Найдены экспериментальные условия получения солей гетерометаллических кластерных анионов [Re₂W₂Se₄(CN)₁₂]⁶⁻, [ReW₃Se₄(CN)₁₂]⁶⁻, [Mo₃ReQ₄(CN)₁₂]⁷⁻, [Mo₂Re₂Q₄(CN)₁₂]⁶⁻ (Q = S, Se) в виде индивидуальных соединений.

Впервые получены семиядерные K₈[Re₃Se₄(CN)₉]{Re₃MSe₄(CN)₉} (M = Mo, W; Рис. 1б) и K₇[Re₃Q₄(CN)₉]{Re₄Q₄(CN)₉} (Q = S, Se), восьмиядерный K₈[Re₈Se₈(μ-O)₃(CN)₁₈] (Рис. 1в) и двенадцатиядерный K₉[Re₁₂S₁₄(CN)₂₇] кластерные комплексы рения. Измерение магнитной восприимчивости семиядерных комплексов показало, что при комнатной температуре для данных соединений реализуется состояние с двумя неспаренными электронами на формульную единицу, а с понижением температуры до 1,77 К происходит переход комплексов в диамагнитное состояние.

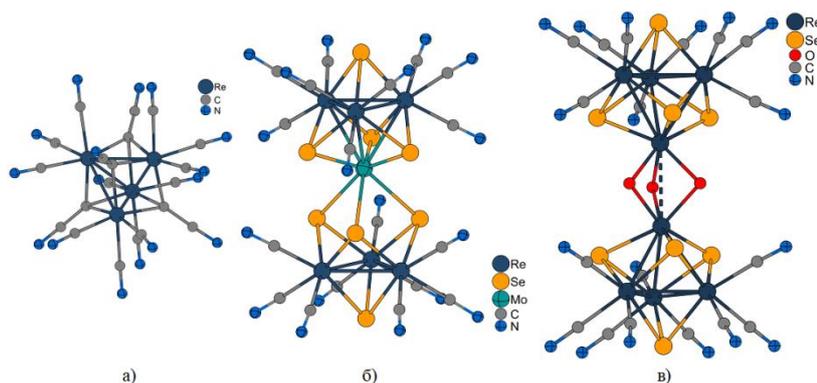


Рисунок 1. Строение анионов [Re₄(CCN)₄](CN)₁₂]⁸⁻ (а), {Re₃Se₄(CN)₉}{Re₃MoSe₄(CN)₉]⁸⁻ (б) и [Re₈Se₈(μ-O)₃(CN)₁₈]⁸⁻ (в).

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект №18-13-00058).

КЛАСТЕРЫ МЕДИ НА ОСНОВЕ ЦИКЛИЧЕСКИХ АРСИНОВЫХ И ФОСФИНОВЫХ ЛИГАНДОВ И ИХ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ

Мусина Э.И.¹, Галимова М.Ф.¹, Стрельник И.Д.¹, Мусин Р.Р.², Карасик А.А.³

¹ Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанский научный центр РАН, г. Казань, ул. Ак. Арбузова, 8

² Казанский национальный технологический университет, г. Казань, ул. К.Маркса, 68
E-mail: elli@iopc.ru

Способность галогенидов меди формировать различные полиядерные структуры лежит в основе создания кластеров меди, поддерживаемых различными органическими лигандами, стабилизирующими кластерную структуру. Наиболее широко известны кластеры меди на основе иодида меди, обладающего большей стабильностью по сравнению с другими галогенидами, где металл-иодидное ядро может иметь структуру кубана, открытого кубана, октаэдра, ступенчатого или цепного полимера. В данной работе представлены комплексы меди, где в качестве лигандов выступают циклические арсины или фосфины. Классические кубановые Cu_4I_4 комплексы получены на основе монодентатных циклических арсинов – 10-арилфеноксарсинов и 5,10-дигидрофенарсазинов.

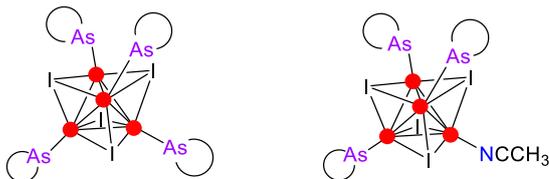


Рисунок 1. Комплексы с тетраэдрическим Cu_4I_4 -ядром

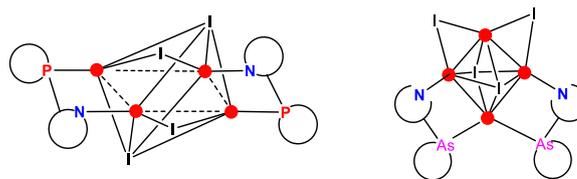


Рисунок 2. Комплексы с октаэдрическим Cu_4I_4 -ядром

Введение пиридинного заместителя к атому мышьяка или фосфора за счет координации второго донорного центра приводит к формированию октаэдрического Cu_4I_4 ядра. Такие комплексы получены на основе пиридилфосфолатов и Р-пиридилдизафосфоринанов. Новая модификация октаэдрического ядра со смежным расположением иодидных мостиков в плоскости Cu_4 реализуется в комплексе с 10-(4'-метилпиридил)феноксарсином. В некоторых случаях наблюдается «раскрытие» Cu_4I_4 ядра и формирование лестничных мономерных и полимерных комплексов.

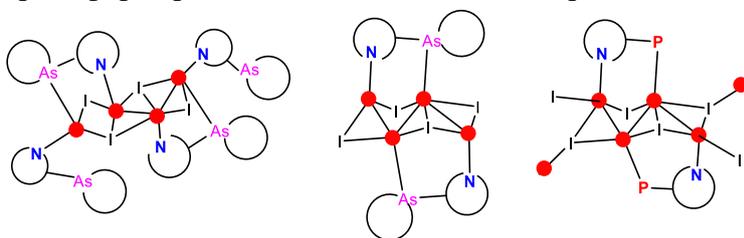


Рисунок 3. Комплексы с лестничным Cu_4I_4 -ядром

Полученные комплексы обладают широким диапазоном эмиссии, при этом практически во всех случаях, за исключением кубанов на основе 10-арилфеноксарсинов реализуется двухполосная температурно-зависимая эмиссия.

Ссылки

[1] Javier Troyano, Félix Zamora, Salomé Delgado, *Chem. Soc. Rev.*, **2021**, *50*, 4606-4628

РЕДОКС-АКТИВНЫЕ O,N-ЛИГАНДЫ В ДИЗАЙНЕ КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ И НЕПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Пискунов А.В.¹

¹ Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук,
Нижний Новгород, ул. Тropicина, 49
E-mail: pial@iomc.ras.ru

Исследования в области химии комплексов с редокс-активными лигандами в настоящее время являются одним из перспективных направлений развития современной координационной и элементарной органической химии [1]. Наиболее хорошо известными редокс-активными лигандами являются о-хиноны, альфа-диимины и большое число их разнообразных органических производных. Важной особенностью данного типа лигандов является их способность координироваться с металлом, находясь в анион-радикальной форме. Это предоставляет большие возможности по созданию систем с эффективно взаимодействующими в рамках одной молекулы парамагнитными центрами, что, в свою очередь, открывает пути к получению спиновых устройств и молекулярных магнитов. *o*-Аминофенолы (*o*-иминохиноны) – яркие представители органических лигандов, способных выступать в качестве редокс-активных в координационной сфере как переходных [2], так и непереходных [3,4] металлов. Такие O,N-лигандные системы обладают широкими возможностями по функционализации, необходимой для целенаправленного дизайна целевых соединений с заданными свойствами.

В настоящем докладе представлены результаты по синтезу и исследованию химических и физико-химических свойств комплексов переходных и непереходных металлов, полученных на основе различных функционализированных *o*-аминофенолов (Схема 1).

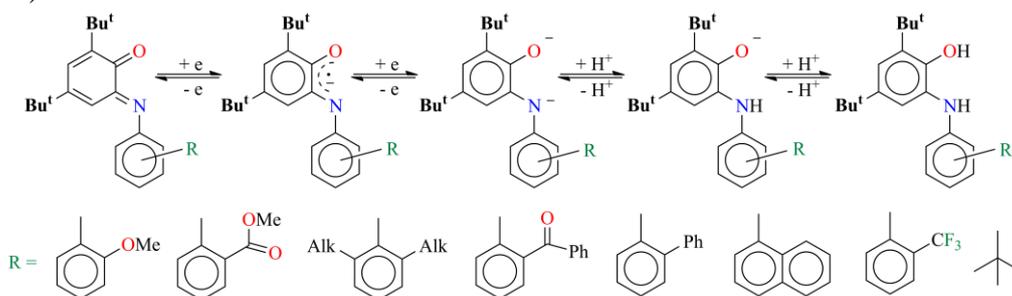


Схема 1.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам Президента РФ по государственной поддержке ведущих научных школ Российской Федерации (НШ-403.2022.1.3)

Ссылки

- [1] G.A. Abakumov, A.V. Piskunov, V.K. Cherkasov et al. *Russ. Chem. Rev.* **2018**, *87*, 393.
- [2] K.I. Pashanova, A.I. Poddelsky, A.V. Piskunov. *Coord. Chem. Rev.* **2022**, *459*, 214399.
- [3] M.G. Chegerev, A.V. Piskunov. *Russ. J. Coord. Chem.* **2018**, *44*, 258.
- [4] I.V. Ershova, A.V. Piskunov. *Russ. J. Coord. Chem.* **2020**, *46*, 154.

ПОЛИЯДЕРНЫЕ ПЕРОКСОКОМПЛЕКСЫ Р-ЭЛЕМЕНТОВ

Приходченко П.В.

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

E-mail: prikhman@gmail.com

Пероксид водорода в молекулярном виде является слабым лигандом, и не склонен образовывать координационные соединения. Однако в основных средах пероксид водорода депротонируется и образует пероксо- и гидропероксо комплексы с различными типами координации. Одновременно с координацией в основных системах соединений р-элементов при добавлении пероксида водорода протекают реакции поликонденсации, вызванные снижением рН за счет кислотных свойств пероксида водорода. Реакции поликонденсации можно ограничивать введением в координационное окружение р-элемента органических заместителей, а также используя пероксид водорода высокой концентрации, что позволяет стабилизировать комплексные формы меньшей ядерности за счет координации гидропероксолигандов. Нами получены и структурно охарактеризованы пероксокомплексы кремния, германия, олова, сурьмы, теллура, свинца [1-3]. Впервые получены и охарактеризованы координационные пероксополимеры олова(IV) и свинца(IV) (Рисунок) [2,3].

На основе полученных сведений о химии полиядерных пероксосоединений р-элементов разработан «пероксидный» золь-гель метод получения функциональных наноматериалов.

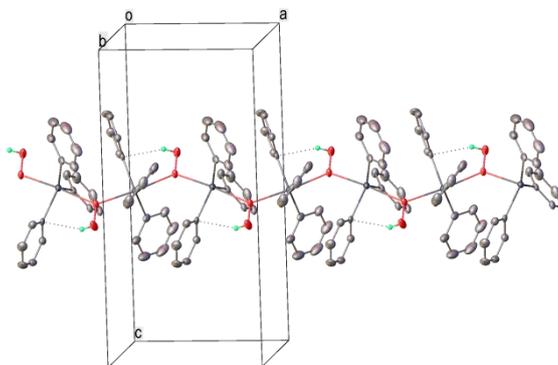


Рисунок. Фрагмент 1D координационного полимера в структуре Ph_3PbOOH .

Благодарность

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-13-00426, <https://rscf.ru/project/22-13-00426/>

Ссылки

- [1] D.A. Grishanov, A.V. Churakov, A.G. Medvedev, A.A. Mikhaylov, O. Lev, P.V. Prikhodchenko, *Inorganic Chemistry*, **2019**, 58, 1905.
- [2] A.G. Medvedev, A.A. Mikhaylov, A.I. Shames, A.B. Ilyukhin, A.V. Churakov, D.A. Grishanov, E.A. Mel'nik, T.A. Tripol'skaya, O. Lev, P.V. Prikhodchenko, *Inorganic Chemistry*, **2020**, 59, 18358
- [3] A.G. Medvedev, D.A. Grishanov, A.A. Mikhaylov, A.V. Churakov, T.A. Tripol'skaya, R.V. Ottenbacher, K.P. Bryliakov, A.I. Shames, O. Lev, P.V. Prikhodchenko, *Inorganic Chemistry*, **2022**, 61, 8193.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРОЕНИЯ ГОМО- И ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПЕНТАФТОРБЕНЗОАТОВ Cd И Ln

Сидоров А.А.¹, Шмелев М.А.¹, Гоголева Н.В.¹, Стариков А.Г.², Еременко И.Л.¹

¹ *Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
Москва, 119991 Ленинский проспект, 31*

² *Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, 344006 г., ул. Б. Садовая, 105/42
E-mail: sidorov@igic.ras.ru*

Для исследования структурообразующих внутримолекулярных стэкинг-взаимодействий типа «арен-перфторарен» была получена серия гомо- и гетерометаллических, Cd- и Cd-Ln, координационных полимеров, в которых пентафторбензоатные анионы сочетались с гетероциклическими N-донорными ароматическими лигандами: $\{Cd_2(phen)_2(O_2CC_6F_5)_4\}_n$, $\{Cd_2(2,4-Lut)_2(O_2CC_6F_5)_4\}_n$, $\{Cd_2Ln_2(phen)_2(O_2CC_6F_5)_{10}\}_n$, $\{Cd_2Ln_2(phen)_2(NO_3)_2(O_2CC_6F_5)_8\}_n$ и др. Состав этих соединений типичен для молекулярных биядерных гомометаллических или четырехъядерных гетерометаллических комплексов, соответственно. Особенностью их строения является стопочное расположение всех ароматических фрагментов, принадлежащих лигандам полимерной цепи. Переход к 2,3,4,5-тетрафторбензоатам позволяет получить строение фрагмента $\{Cd_2(phen)_2(O_2CC_6F_4H)_4\}$ таким же, как в пентафторбензоатном полимере $\{Cd_2(phen)_2(O_2CC_6F_5)_4\}_n$. Однако вместо формирования аналогичной 1D структуры происходит блокирование металлоцентров молекулами воды и образование биядерных комплексов $[Cd_2(H_2O)_2(phen)_2(O_2CC_6F_4H)_4]$. Попытка получить аналогичный пентафторбензоатный комплекс синтезом в водном растворе неожиданно привела к образованию полимера $\{Cd_2(phen)_2(O_2CC_6F_5)_4\}_n$. Полученного ранее нами в неводной среде. Использование результатов квантовохимических расчетов для изомеров биядерных карбоксилатов кадмия [1] при моделировании формирования пентафторбензоатных полимеров и биядерных тетрафторбензоатов позволило дать объяснение наблюдаемым явлениям. Были сделаны предположения о строении молекул, предшествующих формированию указанных пентафторбензоатов и тетрафторбензоатов. Найти условия кристаллизации этих гипотетических соединений не удалось. Однако был получен гетерометаллический комплекс $[Cd_2Ln_2(phen)_2(O_2CC_6F_5)_{10}]$, который может быть молекулярным прекурсором полимера такого же состава. «Полный набор» всех прогнозируемых при формировании пентафторбензоатных полимеров типов молекул был экспериментально получен при исследовании соединений лантанидов.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда, грант № 22-73-10192

Ссылки

[1] Н. В. Гоголева, М. А. Шмелев, М. А. Кискин, А. Г. Стариков, А. А. Сидоров, И. Л. Еременко. *КООРДИНАЦИОННАЯ ХИМИЯ* **2021**, том 47, № 4, 226–236

ГАЛОГЕНИДНЫЕ КЛАСТЕРЫ МОЛИБДЕНА, ВОЛЬФРАМА И РЕНИЯ НИЗКОЙ ЯДЕРНОСТИ

Соколов М.Н., Михайлов М.А.

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
Новосибирск, 630090 Проспект Акад. Лаврентьева 3
E-mail: caesar@niic.nsc.ru

Характерной особенностью низших галогенидов молибдена и вольфрама является образование устойчивых кластерных группировок со связями металл–металл различной кратности. Наиболее изучены октаэдрические кластеры, содержащие кластерные ядра $\{M_6X_8\}^{4+}$ ($M = Mo, W$; $X = Cl, Br, I$). Как правило, структуры металлоостовов кластеров низшей ядерности (3–5 атомов металла) могут быть формально выведены из октаэдра путем удаления одной (квадратная пирамида), двух («бабочка» или квадрат) и трех вершин (треугольник). В докладе будут представлены данные по синтезу, строению и химическим свойствам четырех- и пятиядерных оксобромидных и оксоиодидных комплексов молибдена и вольфрама, примерами которых могут служить $[Mo_4OI_{12}]^{2-}$ с металлоостовом типа бабочки [1], а также кластеры $[M_5OX_{13}]^-$ ($M = Mo, W$; $X = Br, I$) с металлоостовом типа квадратной пирамиды [2]. Будут также рассмотрены различные реакции треугольных галогенидов Re_3X_9 ($X = Br, I$), а также ранее неизвестного иодобрида $Re_3I_3Br_6$ [3-5].

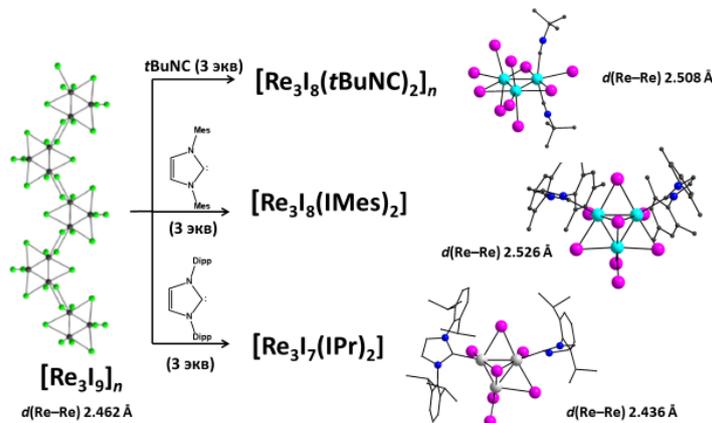


Рисунок 1. Некоторые реакции Re_3I_9 .

Ссылки

- [1] Mikhaylov M.A., Abramov P.A., Novozhilov I.N., Sokolov M.N., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2018**, 644, 438-442
[2] Михайлов М.А., Сухих Т.С., Шевень Д.Г., Соколов М.Н., *Коорд. химия*, **2021**, 47, 499-504.
[3] Анюшин А.В., Абрамов П.А., Соколов М.Н., *Коорд. химия*, **2019**, 45, 461-467.
[4] Михайлов М.А., Сухих Т.С., Соколов М.Н., *Журнал неорганической химии*. **2021**, 66, 863-868.
[5] Petrov P.A., Sukhikh T.S., Nadolniny V.A., Mikhailov M.A., Lavrov A.N., Dmitriev A.A., Gritsan N.P., Sokolov M.N., *Inorg. Chem.*, **2021**, 60, 6746-6752.

НОВЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ В ХИМИИ ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ КЛАСТЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ МОЛИБДЕНА И ВОЛЬФРАМА

Шестопалов М.А.¹, Гассан А.Д.^{1,2}, Конькова А.В.¹, Савина Ю.В.¹, Иванов А.А.¹

¹ Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
Новосибирск, пр. Акад. Лаврентьева, 3.

² Новосибирский государственный университет, Новосибирск, ул. Пирогова, 1
E-mail: shtopy@niic.nsc.ru

Недавние исследования в области химии октаэдрических халькогенидных кластеров рения продемонстрировали высокий потенциал таких соединений с точки зрения биомедицинских приложений. Например, кластеры рения с функционализированными фосфинами $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{PR}_3)_6]^{n-}$ (Q – S, Se; PR_3 – $\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CONH}_2)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_2$, $\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_3$ или $\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$) хорошо растворимы в воде, имеют низкую клеточную и острую токсичность и могут выступать в качестве высокорентгеноконтрастных агентов для ангиографии и компьютерной томографии. Однако, несмотря на все положительные свойства кластеров рения, низкое мировое производство рения в сочетании с его высокой стоимостью дают толчок к изучению ближайших аналогов Re_6Q_8 -кластеров – октаэдрических халькогенидных кластерных комплексов молибдена и вольфрама с общей формулой $[\{\text{M}_6\text{Q}_8\}\text{L}_6]$, где M – Mo, W; Q – халькоген; L – неорганические или органические лиганды.

На сегодняшний день среди всех описанных в литературе M_6Q_8 -комплексов молибдена и вольфрама водорастворимыми являются лишь 4 кластерных комплекса с цианидными лигандами, а именно $[\{\text{Mo}_6\text{Q}_8\}(\text{CN})_6]^{6-}$ и $[\{\text{W}_6\text{S}_8\}(\text{CN})_6]^{6-}$. Поэтому, получение новых водорастворимых кластерных комплексов на основе кластерного ядра M_6Q_8 является сложной и актуальной задачей.

В настоящем сообщении представлены новые синтетические данные по получению водорастворимых октаэдрических халькогенидных кластерных комплексов молибдена и вольфрама, а также альтернативных продуктов реакции – новых пятиядерных кластеров молибдена и вольфрама, а также гибридных кластер-содержащих полиоксометаллатов.

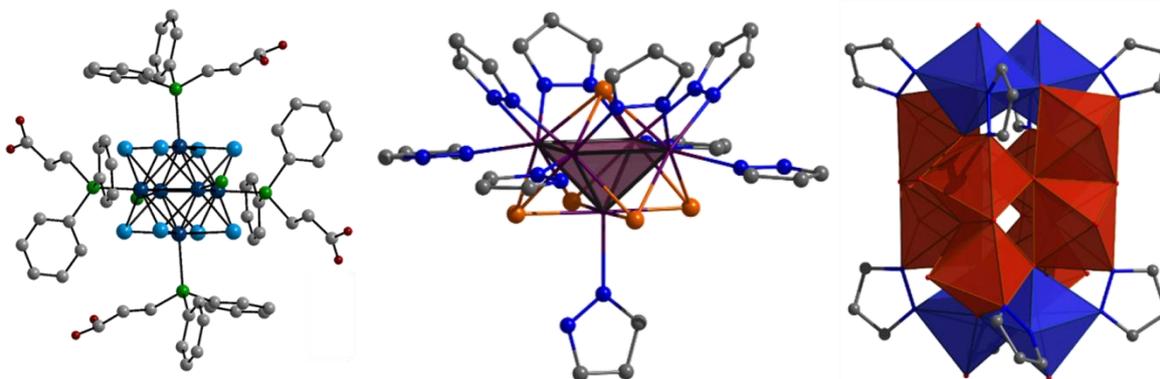


Рисунок 1. Структура комплексов $[\{\text{M}_6\text{Q}_8\}(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_6]$ (слева), $[\{\text{M}_6\text{Q}_5(\text{pz})_4\}(\text{pzH})_5]^{2+}$ (центр) и $[\text{Mo}_{12}\text{O}_{28}(\text{pz})_8]^{4-}$ (справа).

Благодарность

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 19-73-20109).

ГЕТЕРОЯДЕРНЫЕ КАРБОКСИЛАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ПЛАТИНЫ И ПАЛЛАДИЯ: ПУТЬ ОТ ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ К ГОМОГЕННЫМ И ГЕТЕРОГЕННЫМ КАТАЛИЗАТОРАМ

Якушев И.А.¹, Варгафтик М.Н.¹

¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, Москва, Россия

E-mail: cs68@mail.ru, ilya.yakushev@igic.ras.ru

Поиск эффективных биметаллических катализаторов на основе платины или палладия с дополнительными металлами – одно из перспективных направлений развития современной химии, имеющее значение для промышленных применений, и одним из методов получения таких катализаторов является применение заранее приготовленного комплекса-предшественника для последующей импрегнации на носитель. Найдено, что некоторые гетерометаллические карбоксилатные комплексы палладия(II) проявляют высокую активность в селективном гидрировании непредельных углеводородов [1], и представлены некоторые подходы к синтезу схожих по строению комплексов платины [2], а также предложены новые подходы к модификации биметаллических комплексов при помощи металлосодержащих карбоновых кислот [3] (Рис. 1а), позволяющий также получать триметаллические системы Pd-M-Fe с высоким выходом (Рис. 1б).

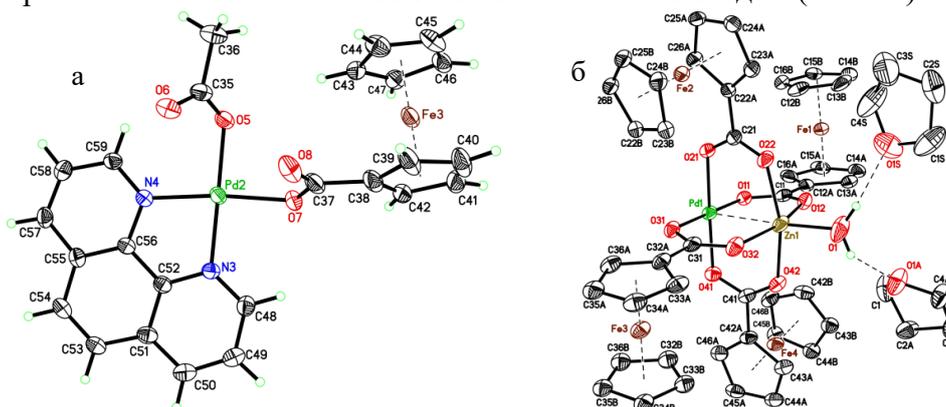


Рисунок 1. Структура комплексов-предшественников катализаторов $[\text{Pd}(\text{phen})(\text{OAc})(\text{FcCOO})]$ и $[\text{PdZn}(\text{OOCFc})_4(\text{OH}_2)] \times 2\text{THF}$.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 18-73-10206)

Ссылки

[1] I.P. Stolarov, I.A. Yakushev, A.V. Churakov, N.V. Cherkashina, N.S. Smirnova, E.V. Khramov, Y.V. Zubavichus, V.N. Khrustalev, A.A. Markov, A.P. Klyagina, A.B. Kornev, V.M. Martynenko, A.E. Gekhman, M.N. Vargaftik, I.I. Moiseev. *Inorganic Chemistry*, **2018**, V. 57, 11482.

[2] Ilya A. Yakushev, Igor P. Stolarov, Natalia V. Cherkashina, Andrei V. Churakov, Yan V. Zubavichus, Alexander A. Markov, Alexander E. Gekhman, Michael N. Vargaftik, *Inorganica Chimica Acta*, **2020**, V. 508, 119631.

[3] Якушев И.А., Дюжева М.А., Стеблецова И.А. Корнев А.Б., Черкашина Н.В., Варгафтик М.Н. *Координационная химия*, **2022**, т. 48, № 3, стр. 157-167.

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

ПРОИЗВОДНЫЕ КАТЕХОЛАЛЬДЕГИДА – НОВЫЕ РЕДОКС-АКТИВНЫЕ ЛИГАНДЫ И ФОТОИНИЦИАТОРЫ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Арсеньев М.В., Чесноков С.А., Шурыгина М.П., Жеребцов М.А., Жиганшина Э.Р.,
Тараканова А.Е.

Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН,
г. Нижний Новгород, ул. Троицкая, д.49
E-mail: mars@iomc.ras.ru

В работе обобщены исследования последних десяти лет по методам функционализации пространственно-экранированных пирокатехинов и *o*-хинонов. Представлены систематические исследования по синтезу пространственно-экранированных катехолальдегидов и их использованию при создании новых эффективных фотоиницирующих систем [1], чувствительных к видимому излучению, а также при создании редокс-активных лигандов с дополнительными координирующими фрагментами [2, 3].

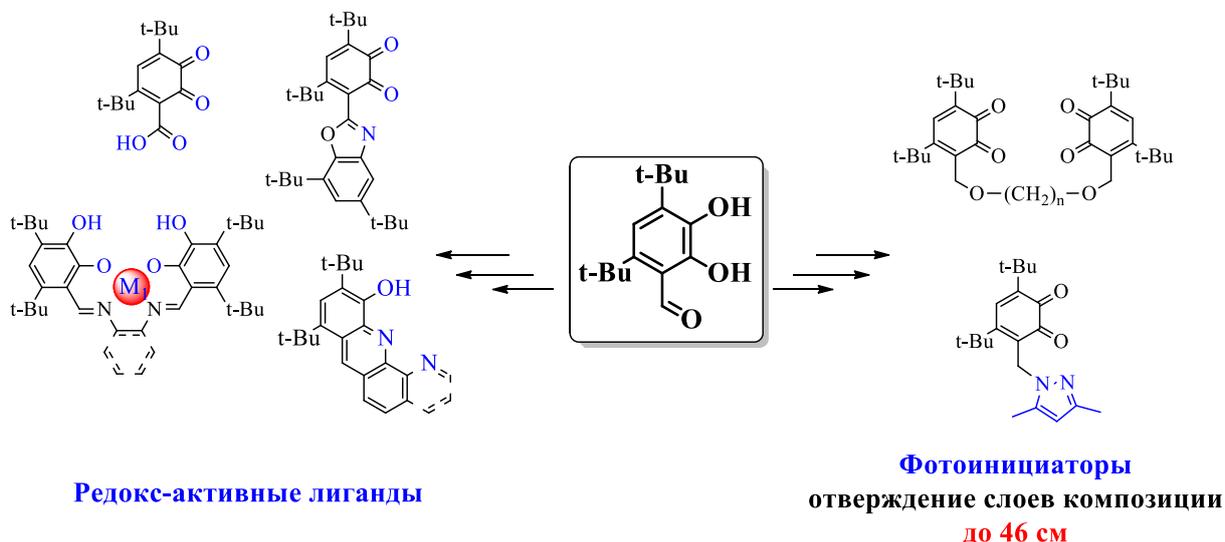


Схема 1

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (Проект РНФ № 19-73-10173-П)

Ссылки

- [1] M. P. Shurygina, M. Yu. Zakharina, M. A. Baten'kin, A. N. Konev, A. S. Shavyrin, E. A. Chelnokov, N. Yu. Shushunova, M. V. Arsenyev, S. A. Chesnokov, Gleb A. Abakumov, *Eur. Polym. J.*, **2020**, *127*, 109573.
- [2] M. A. Zherebtsov, M. V. Arsenyev, E. V. Baranov, S. A. Chesnokov, V. K. Cherkasov, *Mendeleev Commun.*, **2021**, *31*, 268-270.
- [3] S. K. Polyakova, T. V. Balashova, R. V. Romyantsev, M. V. Arsenyev, G. K. Fukin, S. A. Chesnokov, *Mendeleev Commun.*, **2021**, *31*, 262-264.

НОВЫЕ ХАЛЬКОГАЛОГЕНИДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ТИТАНА И ВАНАДИЯ: СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ

Артемкина С.Б.¹, Галиев Р.Р.¹, Полтарак П.А.¹, Полтарак А.А.¹, Федоров В.Е.¹

¹ Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
Новосибирск, пр-т Акад. Лаврентьева, 3
E-mail: artem@niic.nsc.ru

Координационные соединения $M_xQ_yNaI_z$ представлены довольно большой серией соединений, разнообразных по строению и свойствам. Широкий набор электронных конфигураций металлов, а также способность галогенид- и халькогенид-ионов по-разному координироваться к ионам М приводит к образованию моноядерных или полиядерных комплексов, кластерных фрагментов и протяженных координационных массивов. В своей работе мы изучали образование новых халькогалогенидов переходных металлов (ХГПМ) 4 и 5 группы, прежде всего титана и ванадия, т.к. их ХГП малочисленны. Настоящее сообщение посвящено новым селеногалогенидам Ti и V – условиям их получения, описанию кристаллического строения в сравнении с известными родственными соединениями, и некоторым свойствам новых комплексов. Как правило, новые комплексы могут быть получены в ампульном синтезе при умеренных температурах, в одну стадию. В структурах таких соединений присутствует халькогенид-центрированный четырёхъядерный фрагмент $\{M_4(\mu_4-O)(\mu-Se)_4(\mu-I)_2\}$ (M=Ti, V) или $\{Ti_4(\mu_4-Se)(\mu-Se)_4\}$ [1]. В довольно близких условиях получены O-центрированные селенойодидные комплексы ванадия с разной размерностью координационного массива – 0D [2] (молекулярные), 1D (цепочечный), 2D (слоистый).

Наша работа также пополняет ряд соединений, содержащих бесконечные цепи $\{M(Se_2)_2\}_\infty$: получены соединения $[TaSe_4][TaCl_6]$ с цепью $\{TaSe_4\}_\infty$ и $[VSe_4]_4[V_4OSe_8I_6] \cdot 2I_2$ с цепью $\{VSe_4\}_\infty$, новой по композиции “металл-халькоген”.

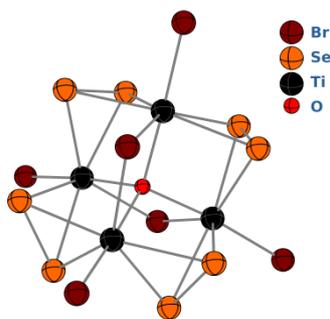


Рисунок 1. Строение O-центрированного селенобромида титана в $Ti_4OSe_8I_6$ [3].

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 21-13-00274).

Ссылки

- [1] Poltarak P. A., Komarov V. Yu., et al., *Inorg. Chim. Acta*, **2019**, 488, 285-291
[2] Artemkina S. B., Galiev R. R., Poltarak P. A., et al., *Inorg. Chem.*, **2021**, 60, 17627 - 17634
[3] Poltarak P. A., Komarov V. Yu., et al., *Zeit. Anorg. Allg. Chem.*, **2021**, 1729-1734

НАНОРАЗМЕРНЫЕ КОНТРАСТНЫЕ АГЕНТЫ НА ОСНОВЕ ГЕКСАРЕНИЕВЫХ КЛАСТЕРОВ: Mn(II) vs Gd(III)

Ахмадеев Б.С.¹, Низамеев И.Р.¹, Холин К.В.¹, Волошина А.Д.¹, Губайдуллин А.Т.¹,
Мустафина А.Р.¹

¹ *Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанский научный
центр РАН, г. Казань, ул. Ак. Арбузова, 8
E-mail: bulat_ahmadeev@mail.ru*

В работе представлен синтез и коллоидная стабилизация наноразмерных контрастных агентов на основе комплексов Mn(II) с гексарениевыми халькогенидными кластерами $[\{\text{Re}_6(\mu_3\text{-Q})_8\}(\text{CN})_6]^{4-}$ (Re_6Q_8 , $\text{Q} = \text{S}^{2-}$, Se^{2-} или Te^{2-}). Результаты подчеркивают влияние лиганда и плюроники на коллоидное поведение наночастиц, обеспечивающее их высокую стабильность и эффективное фазовое разделение при центрифугировании. Выявлено, что наночастицы $\text{K}_{4-2x}\text{Mn}_x\text{Re}_6\text{Se}_8$, стабилизированные триблок сополимером F-127, являются оптимальными с точки зрения магнито-релаксационных свойств ($\tau_1=8.9$ и $\tau_2=10.9$ $\text{mM}^{-1}\text{s}^{-1}$ при 0,47 Тл), низкой гемоагглютинирующей активности и высокой стабильностью в биологических средах. Незначительное выщелачивание ионов Mn(II) из наночастиц коррелирует с их малым влиянием на жизнеспособность клеток M-HeLa и Chang Liver. Релаксационная эффективность наночастиц $\text{K}_{4-2x}\text{Mn}_x\text{Re}_6\text{Se}_8$, покрытых F-127, была продемонстрирована посредством измерений фантомов на медицинском томографе (1,5 Тл) и сравнении с коммерческим контрастным агентом. В работе приведено сравнение наночастиц на основе комплексов $[\{\text{Re}_6(\mu_3\text{-Q})_8\}(\text{CN})_6]^{4-}$ (Re_6Q_8 , $\text{Q} = \text{S}^{2-}$, Se^{2-} или Te^{2-}) с Mn(II) и Gd(III).

Благодарность

Авторы благодарят Российский научный фонд (грант № 22-13-00010) за финансовую поддержку.

РОЛЬ s-ЭЛЕМЕНТОВ ПРИ ФОРМИРОВАНИИ 3d-4f (3d = V^{IV}, Cr^{III}) ЗАМЕЩЕННЫХ МАЛОНАТОВ

Бажина Е.С., Шмелев М.А., Воронина Ю.К., Бабешкин К.А., Ефимов Н.Н.,
Кискин М.А., Еременко И.Л.

*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
г. Москва, Ленинский проспект, 31
E-mail: evgenia-VO@mail.ru*

Большинство современных исследований в области гетерометаллических 3d-4f координационных соединений направлены на получение мономолекулярных магнитов (single-molecule magnets, SMM) – веществ, обладающих способностью в течение некоторого времени сохранять приобретенную намагниченность, что обуславливает возможность их потенциального применения в качестве компонентов устройств сверхплотной записи и хранения информации [1]. Сочетание ионов 3d и 4f-металлов в одной молекуле является непростой задачей и требует подбора подходящих лигандов, способных связывать ионы металлов различной природы. Для этой цели могут быть удобны дианионы дикарбоновых кислот, которые обеспечивают хелатирование 3d-центра и мостиковую координацию 4f-металла.

В данной работе продемонстрирована возможность получения 3d-4f (3d = V^{IV}, Cr^{III}) комплексов на основе дианионов замещенных аналогов малоновой кислоты, формирующих устойчивые бис- или трисхелатные «блоки» с атомом 3d-элемента.

Взаимодействием VOSO₄·3H₂O с M₂(cbdc) (M = Na, K, Rb, Cs; H₂cbdc – циклобутан-1,1-дикарбоновая кислота) и Ln(NO₃)₃·xH₂O (Ln = La–Lu, Y) получены пять типов соединений M-Ln^{III}-V^{IV}, в которых радиус иона s-элемента (M) оказывает влияние не только на структуру в целом, но и на геометрические характеристики образующих ее {LnV₂}⁻ фрагментов и координационное окружение иона Ln^{III}. По данным магнетохимических исследований 14 соединений из полученной серии продемонстрировали медленную релаксацию намагниченности в приложенном магнитном поле.

В реакциях Cr(NO₃)₃·9H₂O с Na₂(cpdc) (H₂cpdc – циклопропан-1,1-дикарбоновая кислота) и Ln(NO₃)₃·xH₂O (Ln = Eu–Yb, Y) получены изоструктурные 3D-координационные полимеры Ln^{III}-Cr^{III}, среди которых медленная магнитная релаксация наблюдалась только в случае Eu^{III}- и Y^{III}-содержащих представителей и отсутствовала для остальных соединений серии. Замена Na₂(cpdc) на Ba(cpdc) в аналогичных синтезах позволила выделить кристаллы триметаллических продуктов Ba-Ln^{III}-Cr^{III} (Ln = Gd–Yb), в ряду которых медленная релаксация намагниченности была найдена только для Er^{III}-содержащего соединения.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 19-73-10181-П).

Ссылки

[1] A. Dey, J. Acharya, and V. Chandrasekhar, *Chem. Asian J.*, **2019**, *14*, 4433..

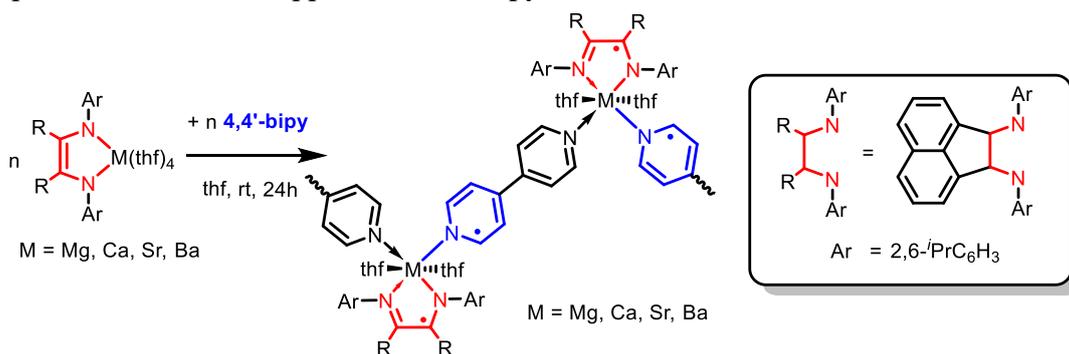
МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ С РЕДОКС-АКТИВНЫМ АЦЕНАФТЕН-1,2-ДИИМИНОВЫМ ЛИГАНДОМ

Базякина Н.Л., Макаров В.М., Копцева Т.С., Федюшкин И.Л.

Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук,
603137, Россия, г. Нижний Новгород, ул. Троицкая д.49.

E-mail: nb@iomc.ras.ru

Металл-органические координационные полимеры (МОКП) - это класс кристаллических твердых материалов со многими потенциальными и реальными применениями. Редокс-активные МОКП открывают перспективу доступа к множеству настраиваемых свойств внутри данного материала путем манипулирования редокс-состоянием. В данной работе рассматриваются МОКП с редокс-активными лигандами: 1,2-бис[(2,6-диизопропилфенил)имино]аценафтен-1,2-диимином (dpp-bian) и 4,4'-бипиридином (4,4'-bipy). Нами были получены одномерные и двумерные координационные полимеры металлов первой, второй, а также тринадцатой групп с dpp-bian и 4,4'-bipy [1-3], в которых каждый металлический центр координирует оба лиганда. В случае МОКП щелочно-земельных металлов образование полимеров сопровождается переносом электронов от дианиона dpp-bian к 4,4'-bipy.



Таким образом, нам удалось расположить два типа анион-радикальных лигандов в одном полимере - терминальные dpp-bian и мостиковые 4,4'-bipy. Такие объекты представляют большой интерес в связи с возможностью построения новых бистабильных молекулярных систем.

Благодарность

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 19-13-00336-П)

Ссылки

- [1] Bazyakina N.L., Makarov V.M., Ketkov S.Y., Bogomyakov A.S., Romyantsev R.V., Ovcharenko V.I., Fedushkin I.L., *Inorganic Chemistry*, **2021**, 60, 3238.
- [2] Koptseva T.S., Bazyakina N. L., Moskalev M. V., Baranov E. V., Fedushkin I. L. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2021**, 7. 675.
- [3] Bazyakina N. L., Moskalev M. V., Cherkasov A. V., Makarov V M., Fedushkin I. L., *CrystEngComm.*, **2022**, 24, 2297.

БИЯДЕРНЫЕ ЦИКЛОМЕТАЛЛИРОВАННЫЕ КОМПЛЕКСЫ ИРИДИЯ(III): СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА

Беззубов С.И.¹, Татарин С.В.^{1,2}, Киселева М.А.^{1,2}, Ныхрикова Е.В.^{1,2}, Калле П.¹

¹ *Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
г. Москва, Ленинский проспект, 31*

² *Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет,
Москва, Ленинские годы 1, стр. 3
E-mail: bezzubov@igic.ras.ru*

Интерес к химии циклометаллированных комплексов иридия(III) обусловлен их уникальными и широко варьируемыми оптическими свойствами, сочетающимися с высокой устойчивостью данных соединений. Синтез таких комплексов, как правило, протекает в две стадии с образованием на первой стадии из гидрата трихлорида иридия биядерных бис-циклометаллированных комплексов с мостиковыми атомами хлора, которые на второй стадии расщепляются под действием вспомогательного лиганда, давая гомо- или гетеролептические октаэдрические моноядерные комплексы.

Систематическое изучение влияния природы лигандов на основе 2-арил-имидазолов на свойства циклометаллированных комплексов иридия(III) обнаружило нерегулярности в характере изменения свойств, а также выявило ряд пограничных случаев – комплексов, в которых варьирование строения и/или электронных свойств лигандов приводило к качественному изменению свойств, а порой и к кардинальной перестройке структуры соединений [1–4]. Смещение фокуса исследований на идентификацию и более детальное изучение продуктов реакции $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ с циклометаллируемыми лигандами в зависимости от строения последних позволило выявить ключевые факторы, определяющие состав и структуру образующихся комплексов иридия(III). Установлено, до каких пределов возможно увеличение размера сопряженной π -системы лигандов с сохранением октаэдрической бис-циклометаллированной архитектуры, и как происходящие при этом изменения геометрии отражаются на свойствах комплексов. Впервые получены и структурно охарактеризованы биядерные комплексы иридия(III) с мостиковыми атомами иода, а также 1D-полимерные соединения с триодидными линкерами. Изучено строение биядерных комплексов иридия(III), легко обменивающих мостиковые хлорид-анионы на моно- и полидентатные вспомогательные лиганды с сохранением биядерной структуры.

Ссылки

- [1] Kalle, P., Kiseleva, M.A., Tatarin, S.V., Smirnov, D.E., Zakharov, A.Y., Emets, V.V., Churakov, A.V., Bezzubov, S.I., *Molecules*, **2022**, 27, 3201.
- [2] Tatarin, S.V., Kalle, P., Taydakov, I.V., Varaksina, E.A., Korshunov, V.M., Bezzubov, S.I., *Dalt. Trans.*, **2021**, 50, 6889.
- [3] Bezzubov, S., Ermolov, K., Gorbunov, A., Kalle, P., Lentin, I., Latyshev, G., Kovalev, V., Vatsouro, I., *Dalt. Trans.*, **2021**, 50, 16765.
- [4] Bezzubov, S.I., Kalle, P., Bilyalova, A.A., Tatarin, S.V., Dolzhenko, V.D., *Chem. Eur. J.*, **2018**, 24, 12779.

СПИНОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Me}}]_n$ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

Богомяков А.С., Марюнина К.Ю., Романенко Г.В., Овчаренко В.И.

Институт "Международный Томографический центр" СО РАН,
Новосибирск, ул. Институтская 3а
e-mail: bus@tomo.nsc.ru

Соединения, в которых может быть индуцировано изменение спиновых состояний при внешнем воздействии активно исследуются благодаря широким возможностям их практического применения. Недавно была показана высокая чувствительность температуры магнитно-структурного перехода ко внешнему давлению для гетероспиновых комплексов Cu(II) с нитроксилами [1, 2], которая в 5-10 раз превышает чувствительность комплексов железа, проявляющих спин-кроссовер. Так для комплекса $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Me}}]_n$ с метилпиразолит замещенным нитронилнитроксилом чувствительность составляет 590 К/ГПа в диапазоне давлений 0.03–0.14 ГПа. Исследование при меньших давлениях проблематично, поскольку точность определения давления при магнитных измерениях (по изменению температуры перехода Sn или Pb в сверхпроводящее состояние) не превышает 0.03–0.05 ГПа.

В настоящей работе проведено исследование комплекса $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Me}}]_n$ в ячейке для магнитных измерений в диапазоне давлений до 0.01 ГПа (0–9 МПа), создаваемых газообразным гелием (Рис. 1а). Анализ зависимости температуры перехода от величины приложенного давления показал, что чувствительность составляет 0.462 К/МПа для серии измерений при нагревании и 0.428 К/МПа – при охлаждении (Рис. 1б).

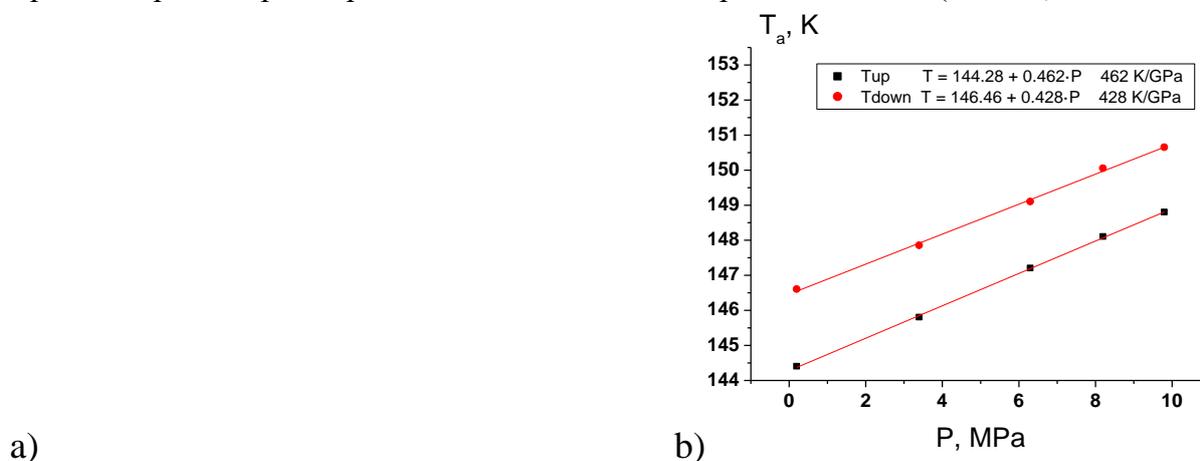


Рисунок 1. Зависимости $\mu_{\text{эфф}}(T)$ для $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Me}}]_n$ при внешнем давлении (а) и зависимости температуры перехода от давления (б).

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 18-13-00380).

Ссылки

- [1] K. Yu. Maryunina *et al*, *J. Mater. Chem. C*, **2015**, 3, 7788–7791.
[2] N.A. Artiukhova *et al*, *J. Mater. Chem. C*, **2016**, 4, 11157–11163.

РЕАКЦИИ TmI С НЕКОТОРЫМИ АРОМАТИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

Фагин А.А., Бухвалова С.Ю., Куропатов В.А., Бочкарев М.Н.

Институт металлоорганической химии им. Г. А. Разуваева Российской академии наук,
603950, Россия, г. Нижний Новгород, ул. Троицкая, 49.

E-mail: sv-4.4.1991@rambler.ru

Реакцией опилок тулия с йодом при 680°C получена трудноразделимая смесь продуктов, состоящая из металлического тулия (65%), TmI₂ (14%) и TmI (21%). Йодид одновалентного тулия не удается выделить в индивидуальном состоянии, но его присутствие в продуктах подтверждается как магнитными измерениями, так и реакциями с нафталином и периленом, протекающими в мягких условиях.

Реакция с нафталином в диметоксиэтаноле при -40°C приводит к немедленному образованию зеленого раствора. Остающийся после удаления растворителя мелкокристаллический продукт при комнатной температуре быстро светлеет, образуя через 15 – 20 минут смесь зеленых кристаллов TmI₂(DME)₃ и бесцветного вещества, элементный состав, магнитный момент и ИК спектр которого отвечают формуле (C₁₀H₈)TmI(DME)₃.

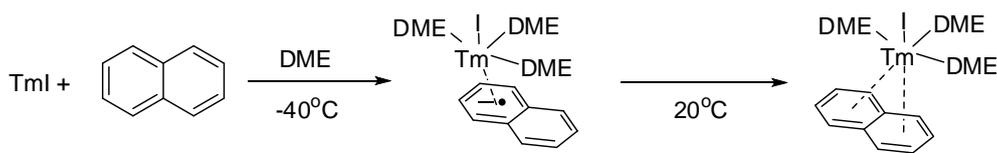


Схема 1.

Перилен также легко реагирует с TmI, но образующиеся продукты в этом случае более устойчивы, что позволило зарегистрировать ЭПР спектр интермедиата. Остающееся после удаления растворителя сине-зелёное вещество представляет собой смесь зеленых кристаллов TmI₂(DME)₃ и сине-зелёного комплекса, элементный состав, магнитный момент и ИК спектр которого отвечают формуле (C₂₀H₁₂)TmI(DME)₃.

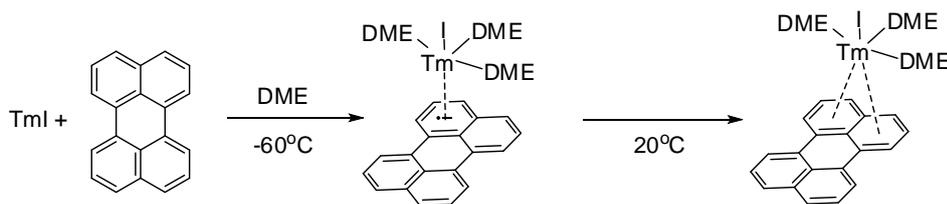


Схема 2.

Исключительно высокая реакционная способность одновалентного TmI допускает присутствие в реакции иных, кроме указанных, интермедиатов, однако это не отражается на общем направлении превращений, подтверждающих присутствие в продуктах реакции соединения одновалентного тулия.

Багодарность:

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 22-23-20149).

ВЛИЯНИЕ КООРДИНАЦИИ РЕДОКС-АКТИВНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ЛИГАНДОВ НА ЭЛЕКТРОННУЮ СТРУКТУРУ КЛАСТЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ РЕНИЯ

Гайфулин Я.М.¹, Улантиков А.А.¹, Рыжиков М.Р.¹, Миронов Ю.В.¹

¹ Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
Новосибирск, 630090, проспект академика Лаврентьева, 3
E-mail: gayfulin@niic.nsc.ru

Кластерные комплексы рения представляют обширный класс соединений, которые интересны благодаря своей химической и термической устойчивости, спектроскопическим и электрохимическим свойствам. Этот набор свойств позволяет исследовать кластеры рения как с точки зрения практического применения, так и в качестве модельных соединений для изучения фундаментальных свойств кластерных комплексов. Несколько лет назад было показано, что координация к кластерным комплексам редокс-активных апикальных лигандов, в частности, производных пиридина, приводит к понижению энергии π^* орбиталей органических молекул [1-2]. В получившихся комплексах лиганд-центрированные орбитали располагаются между металл-центрированными заполненными и свободными орбиталями кластерного ядра, практически не перекрываясь с ними. Электрохимические исследования таких кластеров показали, что лиганд-центрированные орбитали доступны для обратимого заполнения электронами в условиях циклической вольтамперометрии, что вызывает интерес к этим соединениям с точки зрения получения стабильных радикалов, электрокатализа и электрохимического синтеза.

В этой работе представлены новые данные об электронном строении кластеров рения, координированных редокс-активными апикальными лигандами. Изучено влияние числа и типа лигандов – производных пиридина – на величину смещения лиганд-центрированных разрыхляющих орбиталей. Показано, что положение этих орбиталей в значительной степени определяется типом лигандов и их числом, и в меньшей степени зависит от типа внутренних лигандов Q и других апикальных лигандов. Расчетные данные были подтверждены экспериментально электрохимическими методами.

Благодарность

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 18-13-00058)

Ссылки

- [1] A.A. Ulantikov, Y.M. Gayfulin, A.A. Ivanov, T.S. Sukhikh, M.R. Ryzhikov, K.A. Brylev, A.I. Smolentsev, M.A. Shestopalov, Y.V. Mironov, *Inorg. Chem.*, 2020, 59, 6460.
[2] T. Yoshimura, K. Umakoshi, Y. Sasaki, A.G. Sykes, *Inorg. Chem.*, 1999, 38, 5557.

ПРИРОДА ДВУХПОЛОСНОЙ ЭМИССИИ ОКТАЭДРИЧЕСКИХ Cu₄I₄ КОМПЛЕКСОВ С P,N-ЛИГАНДАМИ

Герасимова Т.П.¹, Стрельник И.Д.¹, Колесников И.Е.², Шамсиева А.В.¹, Кацюба С.А.¹,
Мусина Э.И.¹, Карасик А.А.¹, Синяшин О.Г.¹

¹ *Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанский научный центр РАН, г. Казань, ул. Ак. Арбузова, 8*

² *Ресурсный центр «Оптические и лазерные методы исследования вещества», СПбГУ, Санкт-Петербург, ул. Ульяновская, д.5, 198504
E-mail: tatyanagr@gmail.com*

Комплексы меди(I) с P,N-лигандами, как правило, проявляют триплетную люминесценцию. В зависимости от структуры металл-галогенидного ядра возможно проявление как однополосной, так и двухполосной эмиссии (термически активированной отложенной флуоресценции (TADF), либо излучения с двух триплетных возбужденных состояний). Двухполосная триплетная люминесценция хорошо изучена в литературе для тетраядерных комплексов меди(I) с так называемым «кубановым» типом ядра, для которых показано, что высокоэнергетическая (HE) полоса вызвана переносом заряда с металл-галогенидного ядра на лиганд (³(X+M)LCT), а низкоэнергетическая (LE) – кластерцентрированными переходами (³CC). В то же время для тетраядерных комплексов меди(I) с октаэдрическим строением ядра, интерпретация люминесценции, как правило, основывается на сопоставлении с «кубановыми» Cu₄I₄ комплексами.

Нами впервые методами квантовой химии была интерпретирована низкоэнергетическая полоса для L₂Cu₄I₄ комплекса с октаэдрическим строением ядра, где L – пиридин-2-илфосфолан [1]. Согласно квантово-химическим расчетам как HE, так и LE полосы имеют ³(X+M)LCT характер, при этом триплетное состояние, соответствующее HE полосе, имеет симметричное металл-галогенидное ядро с близкими расстояниями Cu-Cu (2.62 – 2.65 Å), в то время как LE полоса соответствует триплетному состоянию с искаженной геометрией ядра. Подобная зависимость длины волны эмиссии от геометрии триплетных состояний была найдена для близких по структуре комплексов с 1,3-диаза-5-фосфациклогексановыми лигандами. Однако в этом случае геометрии триплетных состояний и соответствующие длины волн эмиссии определялись структурой основного состояния комплексов, зависящей в свою очередь от растворителя, из которого они были получены. Так, для более симметричного комплекса наблюдалась только высокоэнергетическая полоса эмиссии, а для комплекса с более искаженной структурой – только низкоэнергетическая. Согласно квантово-химическим расчетам эмиссия обоих комплексов носила ³(X+M)LCT характер.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 19-13-00163-п.

Ссылки

[1] Shamsieva A.V., Kolesnikov I.E., Strel'nik I.D., Gerasimova T.P., Kalinichev A.A., Katsyuba S.A., Musina E.I., Lähderanta E., Karasik A.A., Sinyashin O.G., *J. Phys. Chem. C*, **2019**, *123*, 42, 25863–25870.

ПОИСК ВОЗМОЖНОСТЕЙ УПРАВЛЕНИЯ СТРОЕНИЕМ И СВОЙСТВАМИ ГОМО- И ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ЗАМЕЩЕННЫХ МАЛОНАТОВ МЕДИ(II) И ЛАНТАНИДОВ(III)

Гоголева Н.В., Хапаева П.Ю., Саломатин А.М., Бабешкин К.А., Шмелев М.А.,
Ефимов Н.Н., Кискин М.А., Сидоров А.А., Еременко И.Л.

¹ *Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
Москва, 119991, Ленинский просп. 31
E-mail: gogolevanv@inbox.ru*

Существует ряд подходов к получению соединений с заданным строением и свойствами: с одной стороны, часто используется самосборка из реакционной смеси, с другой стороны, существует возможность использования готовых устойчивых элементарных блоков или модификации существующего структурного фрагмента. Было показано, что малонат-анионы с атомами меди(II) в присутствии гетерометаллов, в зависимости от заместителя углеродной цепи способны формировать как ионные комплексы [1], так и координационные полимеры [2]. Однако прогнозировать их строение при условии сохранения гетерометаллического металлоостова не всегда представляется возможным. Было показано, что взаимодействие CuSO_4 с бариевой солью циклопропан-1,1-дикарбоновой или диметилмалоновой кислоты в присутствии 18-краун-6 приводит в кристаллизации ионных медь-бариевых комплексов, где атом бария изолирован молекулой краун-эфира (рис. 1). При этом добавление нитрата тербия(III) в реакционную массу в случае cpdc позволяет выделить трехметаллический комплекс $\{\text{CuBaTb}\}$, а в диметилмалонатной системе приводит к кристаллизации полимера меди(II) (рис. 1). В отсутствие краун-эфира в аналогичной реакции с cpdc выделяется каркасный полимер $[\text{Cu}_3\text{Tb}_2(\text{cpdc})_6(\text{H}_2\text{O})_6]_n$. Исследованы магнитные свойства лантанид-содержащих комплексов и продемонстрирована их зависимость от структурных особенностей соединения, выявлены комплексы, наиболее перспективные для проявления свойств мономолекулярных магнитов. Лантаниды(III) (тербий, европий) же в сходных реакциях с солями диметилмалоновой и 1,1-циклобутандикарбоновой кислот позволяют закристаллизовать слоистые полимеры $[\text{Ln}_2(\text{mal})_3(\text{H}_2\text{O})_x]_n$ с различным содержанием воды, где металлоцентры связаны мостиковыми и хелатно-мостиковыми карбоксилат-анионами. Подобные комплексы перспективны для дальнейшей модификации N- и O-донорными лигандами.

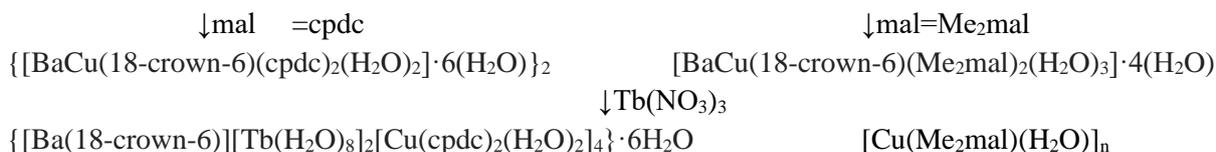


Рисунок 1. Схема синтеза замещенных малонатов меди(II)

Благодарность

Работа поддержана Российским научным фондом (проект № 19-73-10181-П).

Ссылки

- [1] E.S. Bazhina, N.V. Gogoleva, G.G. Aleksandrov, M.A. Kiskin, N.N. Efimov, A.S. Bogomyakov, E.A. Ugolkova, V.V. Minin, A.A. Sidorov, I.L. Eremenko, *Chem. Select*, **2018**, 3, 13765–13772.
[2] N.V. Gogoleva, E.N. Zorina-Tikhonova, A.S. Bogomyakov, N.N. Efimov, E.V. Alexandrov, E.A. Ugolkova, M.A. Kiskin, V.V. Minin, A.A. Sidorov, I.L. Eremenko, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2017**, 547–562.

КОМПЛЕКСЫ $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ С ПИРАЗОЛ–5–ИЛ–ЗАМЕЩЕННЫМИ ТРЕТ– БУТИЛГИДРОКСИЛАМИНАМИ

Голомолзина И.В.¹, Толстиков С.Е.^{1,2}, Летягин Г.А.¹, Романенко Г.В.¹,
Богомяков А.С.^{1,2}, Овчаренко В.И.¹

¹ Институт «Международный томографический центр» СО РАН,
г. Новосибирск, ул. Институтская, 3А.

² Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Ленинский проспект, 47.
E-mail: i.golomolzina@tomo.nsc.ru

Координационные соединения с пространственно затруднёнными гидроксилами́нами – предшественниками нитроксильных радикалов – достаточно редко бывают предметом самостоятельного исследования [1–3]. Проводимое нами систематическое изучение координационных соединений переходных металлов с ациклическими нитроксилами побудило нас разработать методики синтеза и исследовать комплексы $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ с N-(трет-бутил)-N-(1-алкил-1H-пиразол-5-ил)гидроксилами́нами L^{OHR} (R = Me, Et, n-Pr, i-Pr, n-Bu). Установлено, что взаимодействие $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ с L^{OHR} приводит к образованию соединений, в которых отдельные молекулы связаны водородными связями в димеры или структуры высокой пространственной размерности (Рисунок 1). Обнаружено, что при реакции L^{OHEt} с $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ в смеси $\text{Et}_2\text{O}/n$ -гептан при -20°C в перчаточном боксе в атмосфере Ar ($\text{CO}_2 < 2$ ppm) протекает процесс окисления гидроксиламина L^{OHEt} в соответствующий ациклический нитроксил L^{Et} , что приводит к кристаллизации из раствора смеси комплексов $[(\text{Cu}(\text{hfac})_2)_3(\text{L}^{\text{Et}})_2]$ и $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Et}}]_2$.

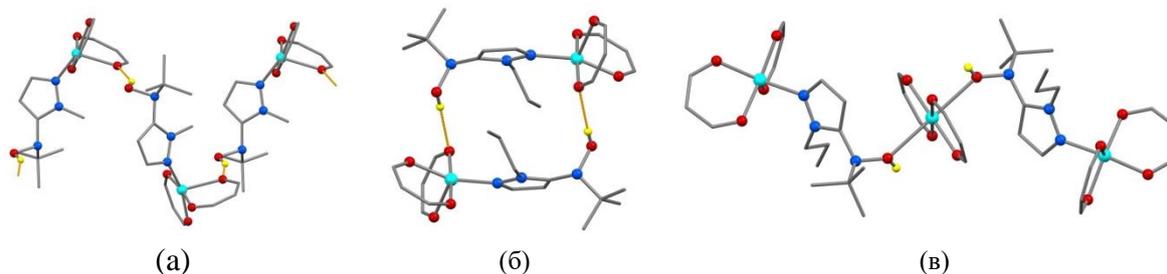


Рисунок 1. Строение комплексов: (а) $[\text{Cu}(\text{hfac})_2(\text{L}^{\text{OMe}})]$, (б) $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{OHPPr}}]$, (в) $[(\text{Cu}(\text{hfac})_2)_3(\text{L}^{\text{OHPPr}})_2]$.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 19-29-08005.

Ссылки

- [1]. Ovcharenko V.I., Kuznetsova O.V. New method for the synthesis of heterospin metal complexes with nitroxides // Russ. Chem. Rev. **2020**. Vol. 89, № 11. P. 1261–1273.
- [2]. Tretyakov E.V. et al. Conjugated nitroxides // Russ. Chem. Rev. **2022**. Vol. 91, № 2. P. RCR5025.
- [3]. Okazawa A., Ishida T. Super–superexchange coupling through a hydrogen bond in a linear copper(II) complex, $[\text{Cu}(\text{LH})(\text{L})] \cdot \text{BF}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{L}^{\text{H}} = \text{N}$ -tert-butyl-*N*-2-pyridylhydroxylamine) // Chem. Phys. Lett. **2009**. Vol. 480, № 4–6. P. 198–202.

НАТРИЙ-ЦИКЛОПРИСОЕДИНИЕ

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

Институт металлорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН
Нижний Новгород, ул. Тropicина. 49, 603137.
E-mail: dodonov@iomc.ras.ru

Реакции циклоприсоединения представляют собой уникальное сочетание атом экономии, хемо-, регио-, диастерео- и энантиоселективности и зарекомендовали себя мощным инструментом в арсенале химиков-органиков, имеющим широкое лабораторное и промышленное применение. Существенным шагом по развитию этого направления является *металлациклоприсоединение*, то есть реакции, в ходе которых атомы металлов становятся неотъемлемой частью циклической системы.

В настоящей работе сообщается о первом примере реакции циклоприсоединения изоселеноцианатов к натрий-металлациклу, об идентификации и строении продуктов, о возможном механизме циклоприсоединения (по данным DFT) и условиях необходимых для протекания реакции.

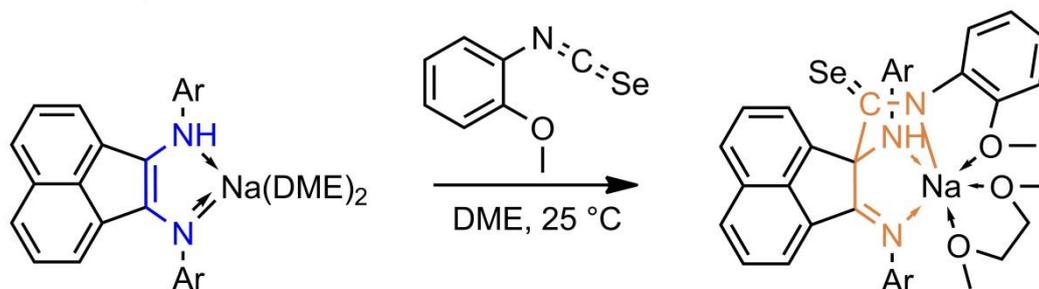


Рисунок 1. [4+2] натрий-циклоприсоединение изоселеноцианата

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ 21-73-20153.

Ссылки

[1] V. A. Dodonov, O. A. Kushnerova, R. V. Rumyantsev, A. S. Novikov, V. K. Osmanov, I. L. Fedushkin, *Dalton Trans.*, **2022**, 51, 4113.

СИНТЕЗ БОРСОДЕРЖАЩИХ АКРИДИНОВ В КАЧЕСТВЕ ПЕРСПЕКТИВНЫХ БНЗТ-АГЕНТОВ

Друзина А.А., Дударова Н.В., Сиваев И.Б., Брегадзе В.И.

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова (ИНЭОС РАН),
Москва, ул. Вавилова, д. 28, стр. 1.

E-mail: linova_anna@mail.ru

Одной из наиболее важных задач в области бор-нейтронозахватной терапии (БНЗТ) рака является обеспечение селективной локализации и накопления борсодержащих соединений в опухолевых клетках [1]. Установлено, что успешность БНЗТ критически зависит от внутриклеточного накопления ^{10}B -содержащего препарата и усиливается, когда он локализуется в ядре клетки, что обеспечивает наибольшую вероятность повреждения ДНК. Это вызывает повышенный интерес к ДНК-связывающим агентам БНЗТ [2], в частности к борсодержащим ДНК-интеркаляторам. Среди различных соединений этого класса производные 9-амиоакридина представляют собой перспективную группу гидрофобных гетероциклических соединений, обладающих плоским строением, благодаря которому они способны взаимодействовать с различными биомолекулярными мишенями. Эти свойства в основном и определяют селективное накопление производных 9-амиоакридина в ядрах клеток и других клеточных органоидах, содержащих нуклеиновые кислоты. Таким образом, весьма перспективными в этом отношении представляются борсодержащие производные акридина, которые предполагается использовать в качестве потенциальных БНЗТ-агентов. Так, с использованием CuI -катализируемой реакции [3+2]-диполярного циклоприсоединения азидо-акридина с алкинильными производными бис(дикарболлида) кобальта синтезирован ряд новых борсодержащих производных акридина, в которых борный кластер присоединяется по положению 9 акридина (Схема 1). В настоящее время проводятся первичные биологические исследования полученных соединений с целью выявления наиболее перспективных производных для БНЗТ.

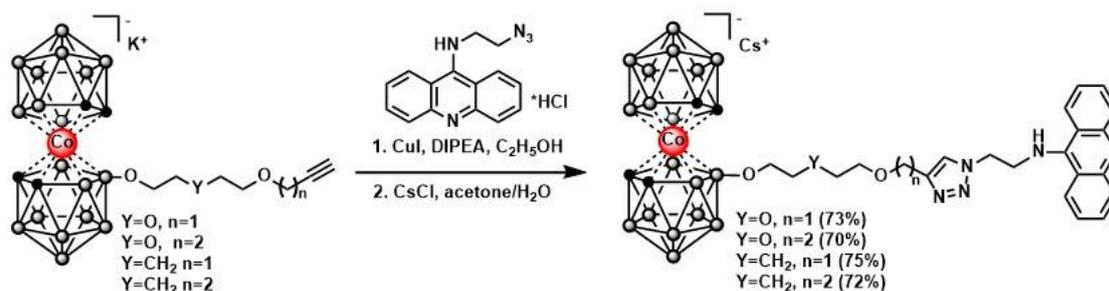


Схема 1. Синтез борсодержащих акридинов.

Благодарность

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 22-73-00160).

Ссылки

[1] R.F. Barth, P. Mi, W. Yang, *Cancer Commun.*, **2018**, 38:35.

[2] E.L. Crossley, E.J. Ziolkowski, J.A. Coderre, L.M. Rendina, *Mini-Rev. Med. Chem.*, **2007**, 7, 303.

СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ОКТАЭДРИЧЕСКИХ КЛАСТЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ ВОЛЬФРАМА С ВНЕШНИМИ ГАЛОГЕНИДНЫМИ ЛИГАНДАМИ

Евтушок Д.В.¹, Иванов А.А.¹, Шестопапов М.А.¹

¹ Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
Новосибирск, 630090, проспект академика Лаврентьева, 3
E-mail: evtushok@niic.nsc.ru

Октаэдрические кластерные комплексы $[\{M_6X_8\}L_6]^{m-}$ (M = Re, Mo, W; X = Cl, Br, I, S, Se, Te; L – органический или неорганический лиганд) могут найти свое применение в таких областях как биология и медицина, например, в качестве рентгеноконтрастных агентов, а также активных компонентов систем для фотодинамической терапии [1]. Шесть атомов металла связаны друг с другом связями металл-металл в октаэдр, который стабилизирован внутренними X и внешними L лигандами. Такие соединения эффективно поглощают рентгеновское излучение благодаря большому скоплению тяжелых атомов в своем составе. Кроме того, под действием света и рентгеновского излучения кластерные комплексы проявляют люминесценцию в красной области, а в присутствии молекулярного кислорода участвуют в процессах генерации высокорекреационного синглетного кислорода.

Применение кластерных комплексов осложняется их низкой растворимостью или не стабильностью в водных средах, поэтому активно ведутся поиски водорастворимых соединений или их стабилизации, путем включения в различные полимерные матрицы органической и неорганической природы.

Вольфрамовые кластерные комплексы изучены в меньшей степени в сравнении с аналогами молибдена и рения. Одной из причин является более трудоемкие методы получения. В данной работе обсуждаются: новый подход к синтезу бромидного октаэдрического кластерного комплекса вольфрама $[\{W_6Br_8\}Br_6]^{2-}$ из простых веществ, получение и изучение свойств бромидных и иодидных вольфрамовых комплексов с различными замещенными внешними лигандами, синтез водорастворимых комплексов $[W_6X_8Y_6]^{2-}$ (X = Br, I; Y = Cl, Br), их стабилизация в водном растворе с помощью гамма-циклодекстрина, а также изучение хаотропного эффекта для водорастворимых комплексов вольфрама, молибдена и рения.

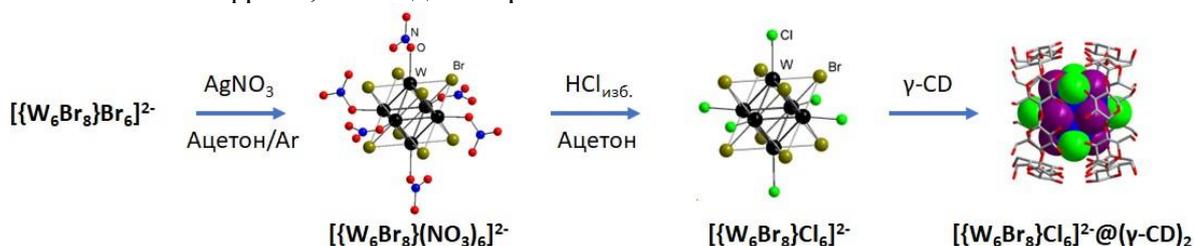


Рисунок 1. Схема получения соединения включения $[\{W_6Br_8\}Cl_6]^{2-} @ (\gamma-CD)_2$.

Благодарность

Грант Президента Российской Федерации [грант № МД-123.2022.1.3]

Ссылки

[1] T. N. Pozmogova, N.A. Sitnikova, et.al., *Mater. Chem. Front.*, **2021**, 5, 7499.

КЛАСТЕРНЫЕ АНИОНЫ БОРА В СИНТЕЗЕ НОВЫХ ТЕРАНОСТИЧЕСКИХ ПРЕПАРАТОВ ОНКОЛОГИЧЕСКИХ ЗАБОЛЕВАНИЙ

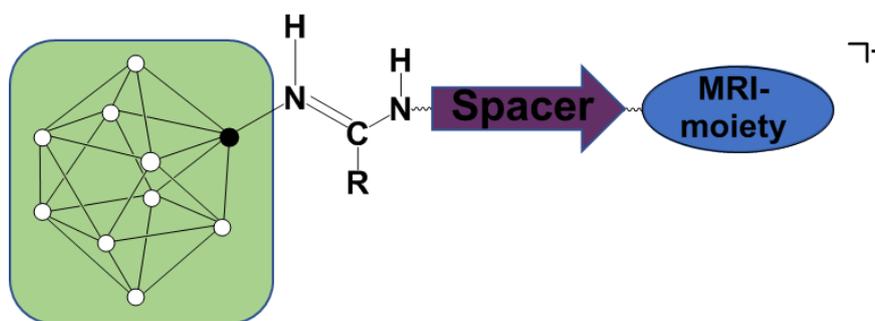
Жданов А.П., Жижин К.Ю.

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

E-mail: zhdanov@igic.ras.ru

Неинвазивная *in vivo* визуализация препаратов для прогностической оценки и эффективности нейтрон-захватной терапия (НЗТ) в настоящее время является одним из лимитирующих факторов для широкого применения данной технологии лечения злокачественных опухолей, в том числе как метода выбора первой линии лечения. Величина поглощенной дозы в НЗТ на 50-80% определяется реакцией взаимодействия нейтронов с бор-содержащим препаратом, а потому знание истинной концентрации бора в нормальных и опухолевых тканях является основой качественного планирования и достоверной оценки поглощенной дозы при НЗТ. Наиболее часто на современном этапе развития метода НЗТ применяют методы МРТ и КТ для визуализации распределения борного препарата в органах и тканях. В связи с чем разработка подходов к получению соединений бора, сочетающих в себе несколько функций – векторную, терапевтическую и диагностическую – является актуальнейшей задачей.

В результате реакций фенилиодониевых $[B_nH_{n-1}IPh]^{1-}$ и нитрильных $[B_nH_{n-1}NCR]^{1-}$ производных клозо-дека и додекаборатных анионов ($n = 10, 12$; $R = \text{alk, aryl}$) и ряда нуклеофильных реагентов (в том числе, на основе макрогетероциклов и их металлокомплексов) получены новые замещенные клозо-бораты, дальнейшая модификация которых позволит разрабатывать подходы к созданию тераностических борсодержащих агентов.



Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ проект № 21-73-10292

КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ЛАНТАНИДОВ С АЦИЛГИДРАЗОНАМИ НА ОСНОВЕ ИЗОНИАЗИДА

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

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия
E-mail: kamphor@mail.ru

Ацилгидразоны, полученные на основе альдегидов с донорным атомом в орто-положении относительно карбонильной группы проявляют себя как тридентатные лиганды: N,N,O или O,N,O-донорные, в зависимости от строения «альдегидной» части. Подобные лиганды способны проявлять кето-енольную таутомерию, координируясь к атомам металла либо в енольной, либо в кето-форме.

В ходе работы получена серия координационных соединений лантанидов (Gd^{III} - Yb^{III}) с ацилгидразонами на основе изониазида и его аналогов и ароматических и гетероароматических альдегидов. Все соединения были структурно охарактеризованы, были исследованы их магнитные свойства в температурном интервале 2-300 К и низкотемпературное магнитное поведение в динамическом АС-режиме. Комплексы, содержащие ионы диспрозия (III), обладают наибольшими значениями эффективных энергетических барьеров перемагничивания U_{eff} среди всех полученных в ходе работы соединений.

По данным магнетохимических исследований, среди полученных соединений комплекс $[Dy(L)_2(MeOH)(NO_3)] \cdot MeOH$ (рис. 1) имеет наибольшую величину эффективного барьера перемагничивания $\Delta E_{eff}/k_B = 271$ К при приложении внешнего магнитного поля (1500 Э).

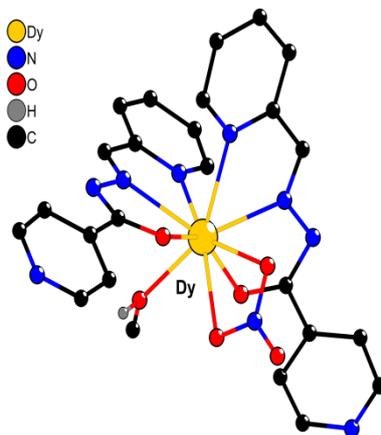


Рисунок 1 – Строение соединения $[Dy(L)_2(MeOH)(NO_3)] \cdot MeOH$

Благодарность

Работа была выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ 22-73-10199.

ОКТАЭДРИЧЕСКИЕ КЛАСТЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ РЕНИЯ С ОРГАНИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ: СИНТЕЗ, СВОЙСТВА И ПОТЕНЦИАЛЬНОЕ ПРИМЕНЕНИЕ

Иванов А.А.¹, Новикова Е.Д.¹

¹ Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
г. Новосибирск, пр. акад. Лаврентьева 3
E-mail: ivanov338@niic.nsc.ru

Химия координационных, в особенности кластерных, соединений переходных металлов активно развивается последние десятилетия. Широкий спектр свойств (люминесценция, рентгеноконтрастность, обратимые окислительно-восстановительные переходы, каталитические свойства и др.), разнообразие структур и способов их химической модификации позволяет рассматривать применение кластеров в различных областях. Октаэдрические халькогенидные кластеры рения $[\text{Re}_6\text{Q}_8\text{L}_6]$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$; $\text{L} =$ органический или неорганический лиганд) являются одними из заслуживающих отдельного внимания соединениями.

В данной работе будут рассмотрены результаты последних нескольких лет по синтезу и детальной характеристике серии комплексов рения с органическими P- и N-донорными лигандами (производные фосфина и пиридина, азолы и др.). Все соединения получены при взаимодействии галогенидных или гидроксидных комплексов $[\text{Re}_6\text{Q}_8\text{X}_6]^{3- / 4-}$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{OH}$) с расплавами органических соединений в запаянных ампулах. Было показано, что образование нейтральных или анионных/катионных комплексов напрямую зависит от природы лиганда, в особенности от способности к самоионизации. Также в работе будут рассмотрены ранее не описанные в литературе кластеры рения $[\text{Re}_6\text{Te}_8\text{L}_6]^n$ с органическими лигандами. В зависимости от лиганда и структуры образуемых соединений полученные кластеры могут найти применение в биологии и медицине (Рис. 1), в качестве сорбционных систем и др.

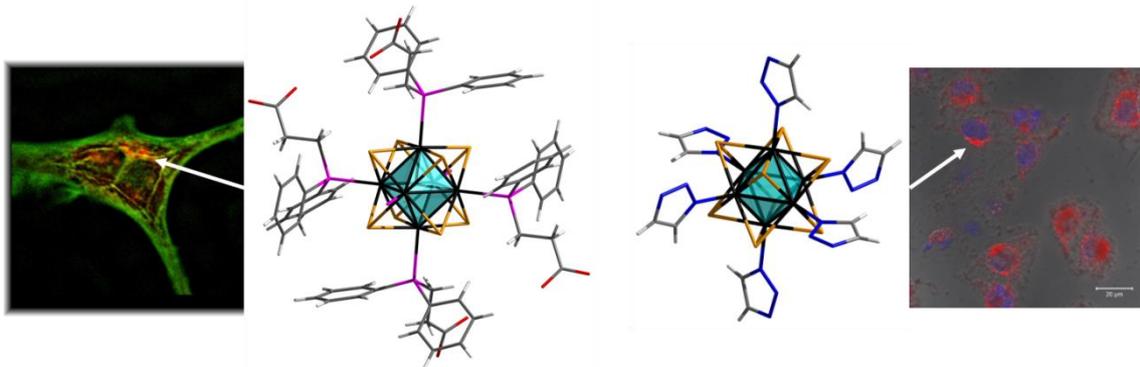


Рисунок 1. Структура полученных соединений с $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ (слева) и 1,2,3-триазолом (справа) и их клеточная локализация

Благодарность

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант №22-23-20110).

АНИОН-РАДИКАЛЬНЫЕ ГОМОТРЕХЪЯДЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ (M₃O, M=Ni, Cu) ГЕМИГЕКСАФИРАЗИНА. СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ, СПЕКТРАЛЬНЫЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

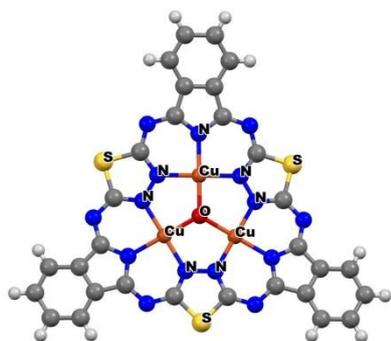
Исляйкин М.К.^{1,2}, Иванов Е.Н.^{1,2}, Койфман О.И.^{1,2}, Конарев Д.В.³

¹Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, 153000, г. Иваново, пр. Шереметевский, д.7

²Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, 153045, г. Иваново ул. Академическая, д. 1

³Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, 142432, Московская область, г. Черноголовка, пр. академика Семенова, 1
E-mail: islyaikin@isuct.ru

Восстановлением гомотрехъядерных комплексов гемигексафиазина (H₃Hhp) {M^{II}₃O(Hhp)}⁺(AcO⁻), M=Ni^{II}, Cu^{II} [1] впервые получены соли {cryptand(Cs⁺)₂{Ni^{II}₂Ni^IO(Hhp⁵⁻)}}²⁻·2C₇H₈ (**1**) and {cryptand(Cs⁺)₂{Cu^{II}₃O(Hhp⁶⁻)}}²⁻·C₇H₈ (**2**) в виде кристаллов [2]. Полученные соединения охарактеризованы данными элементного анализа, электронной и ИК спектроскопии, РСА. Магнитные свойства изучены с применением ЭПР-спектроскопии и магнитометра SQUID. Показано, что в случае **1** наблюдается



образование восстановленной формы лиганда (Hhp⁵⁻) и превращение одного из ионов никеля Ni^{II} в парамагнитный Ni^I ион (S=1/2). Причем спиновая плотность оказывается распределенной между тремя атомами никеля. Магнитный момент **1**, измеренный в интервале 20–220К, равен 1.68 μ_B. Соль **1** обнаруживает также необычное сильно выраженное поглощение в ближней ИК области (1000-2000 нм). В случае **2** наблюдается образование двух парамагнитных центров (Cu^{II}₃O и Hhp⁶⁻) с сильным антиферромагнитным

взаимодействием между ними. Магнитный момент **2** равен 2.62 μ_B (300К). Показано, что комплексообразование [3] и восстановление приводят к выравниванию длин связей C-N_{exocyclic}, что свидетельствует об усилении электронной делокализации макроцикла. Выявленные закономерности интерпретированы с применением методов квантовой химии.

Благодарность

Работа выполнена при частичной поддержке гранта Министерства науки и высшего образования Российской Федерации [№ 075-15-2021-579].

Ссылки

- [1] Evgeny N. Ivanov, Olga N. Trukhina, Oskar I. Koifman, Mikhail K. Islyaikin. *Macroheterocycles*. 2016, V 9, N 3, P. 225 – 229.
- [2] Dmitry I. Nazarov, Mikhail K. Islyaikin, Evgenii N. Ivanov, Oskar I. Koifman, Mikhail S. Batov, Leokadiya V. Zorina, Salavat S. Khasanov, Alexander F. Shestakov, Evgeniya I. Yudanov, Yuriy A. Zhabanov, Dmitriy A. Vyalkin, Akihiro Otsuka, Hideki Yamochi, Hiroshi Kitagawa, Tomas Torres, Dmitri V. Konarev. *Inorg. Chem.* **2021**, 60, 13, 9857–9868.
- [3] Bacilla Ana C. C., Okada Yusuke, Yoshimoto Soichiro, Islyaikin Mikhail K., Koifman Oskar I. Kobayashi Nagao. *BCSJ*. **2021**, Vol.94, No.1, 34 – 43.

ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ КАТИОННЫХ ЧЕТЫРЕХЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ МЕДИ(I) С ФОСФОРСОДЕРЖАЩИМИ ЛИГАНДАМИ

Кетков С.Ю., Рычагова Е.А.

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

E-mail: sketkov@iomc.ras.ru

Исследования органических светоизлучающих диодов (OLED) привели к революции в области производства дисплеев. Многие материалы для OLED изготавливают на основе люминесцентных комплексов благородных металлов (Ir, Pt, Ru). Эмиссионные материалы на базе соединений более доступной и дешевой меди с близкими характеристиками были бы крайне востребованы для практических приложений. Недавно был получен новый катионный медь-органический кластер $[\text{Cu}_4(\text{PCP})_3]^+$ (PCP = 2,6-(PPh₂)₂C₆H₃), который характеризуется зеленой люминесценцией с высоким квантовым выходом (до 93%) [1]. Расчеты DFT и анализ распределения электронной плотности и производных функций (ELF, LOL, RDG), проведенные в настоящей работе для этого катиона и родственных соединений позволили определить особенности электронного строения таких молекул и предсказать сложный механизм испускания, включающий вклады как термически активированной замедленной флуоресценции (TADF), так и фосфоресценции.

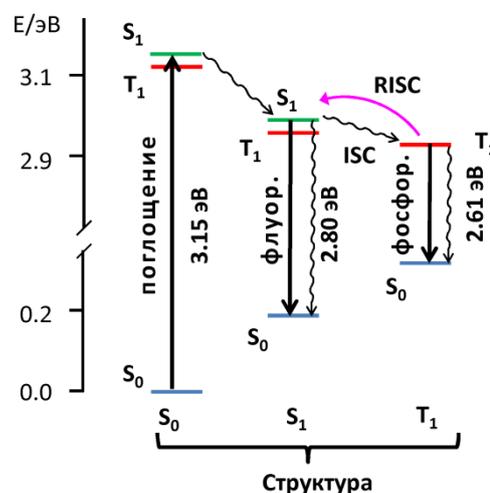
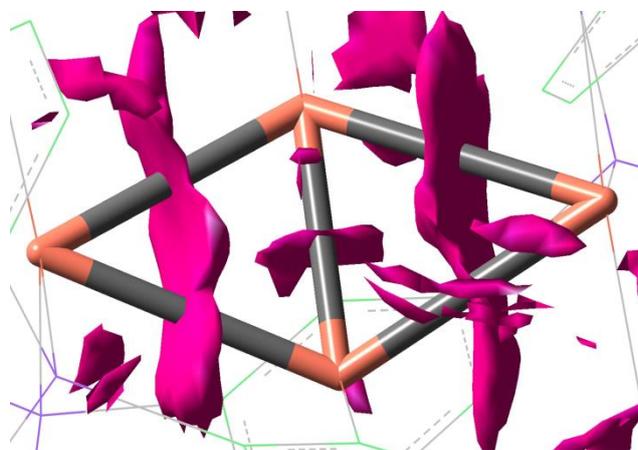


Рисунок. Граничная поверхность функции RDG (0.4) (слева) и рассчитанные уровни энергии для равновесных структур в состояниях S₀, S₁ и T₁ (справа) катиона $[\text{Cu}_4(\text{PCP})_3]^+$

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (№18-13-00356).

Ссылки

[1] Olaru M., Rychagova E., Ketkov S., Shynkarenko Y., Yakunin S., Kovalenko M.V., Yablonskiy A., Andreev B., Kleemiss F., Beckmann J., Vogt M., J. Am. Chem. Soc. **2020**, 142, 373.

КОМПЛЕКСЫ ПАЛЛАДИЯ(II) И ПЛАТИНЫ(II) С МЕТАЛЛО-*N*-ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМИ КАРБЕНОВЫМИ ЛИГАНДАМИ: СИНТЕЗ, ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ПРИМЕНЕНИЕ

Кинжалов М. А.^{1,2}

¹ Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург,
Университетская наб., д. 7–9.

² Исследовательская школа химических и биомедицинских технологий,
Томский политехнический университет, Томск, пр. Ленина, д. 43-А.

E-mail: m.kinzhalov@spbu.ru

За последние два десятилетия комплексы переходных металлов с диаминокарбеновыми лигандами заняли ключевое место в координационной химии и металлокомплексном катализе [1]. Одним из типов высокодонорных диаминокарбеновых лигандов являются металло-*N*-гетероциклические карбены (MNHC), структура которых представляет собой имидазол-2-илиден, в котором вместо атома углерода в основной цепи находится атом переходного металла. В рамках проекта по химии диаминокарбенов установлено, что комплексы палладия(II) и платины(II) с MNHC лигандами могут быть получены сочетанием ациклических диаминокарбеновых и изоцианидных комплексов в основных условиях (Схема 1, путь А) [2, 3]. Дополнительная тонкая настройка свойств комплексов может быть произведена (i) модификацией структуры азагетероциклического кольца, (ii) заменой арильных заместителей, (iii) заменой анионных лигандов, (iv) изомеризацией MNHC фрагмента (Схема 1, путь В). Биядерные диаминокарбеновые комплексы платины(II) проявляют фотокаталитические свойства в реакции гидросилилирования в условиях активации светом видимого диапазона. В докладе будут обобщены результаты исследований в этом направлении.

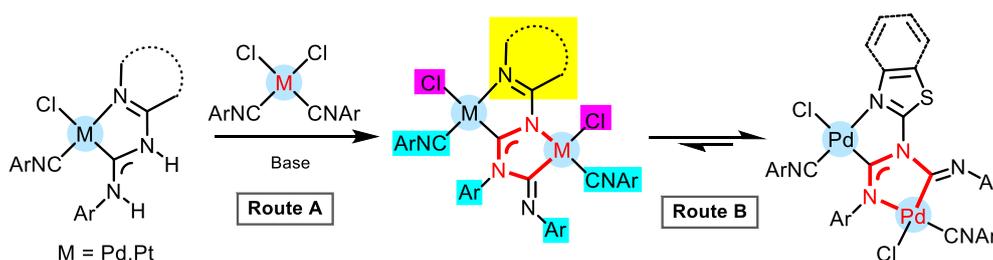


Схема 1. Синтез и изомеризация металло-*N*-гетероциклических карбеновых комплексов.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект 21-73-10083) и с использованием оборудования Научного парка СПбГУ.

Ссылки

1. Кинжалов М.А., Лузянин К.В., *Журн. неорг. химии.*, **2022**, 1, 54.
2. Mikhedov A. S., Kinzhalov M. A., Kukushkin V. Y. et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 14129.
3. Kashina M. V., Kinzhalov M. A. et al., *Dalton Trans.*, **2022**, 51, 6718

ПРОТОНИРОВАННЫЕ КОМПЛЕКСЫ КЛОЗО-ДЕКАБОРАТНОГО АНИОНА И ПРОИЗВОДНЫХ НА ИХ ОСНОВЕ: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Клюкин И.Н.¹, Колбунова А.В.^{1,2}, Новиков А.С.³

¹ Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Ленинский Проспект, 119991, Россия

² Национальный исследовательский университет "Высшая школа экономики", Факультет химии, Москва, Мясницкая ул., 20, 101000, Россия

³ Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии, Санкт-Петербург, Университетская наб., 7/9, 199034, Россия
E-mail: klukinil@igic.ras.ru

Протонированные комплексы клозо-декаборатного аниона и производны на их основе являются удобной стартовой платформой для получения различных бифункциональных борилированных систем. В настоящей работе нами был изучен процесс количественного протонирования алкокси-производного $[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{OC}_2\text{H}_5]^{2-}$ под действием трифторметансульфоновой кислоты $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$. Было установлено, что процесс протонирования происходит по борному остову, а не по атому кислорода экзо-полиэдрического заместителя. При этом дополнительный протон локализован на одной из граней борного полиэдра, а не мигрирует по одному из экваториальных поясов как в случае аниона $[\text{B}_{10}\text{H}_{11}]^-$.

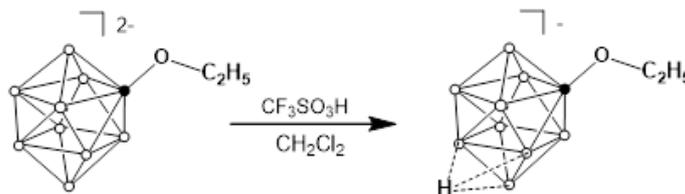


Рисунок 1. Протонирование алкокси-производного $[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{OC}_2\text{H}_5]^{2-}$.

Нами были изучены протонированные аналоги производных клозо-декаборатного аниона с экзо-полиэдрическими связями бор-кислород. Получение данных комплектов осуществляли на основе взаимодействия карбоксоновых производных клозо-декаборатного аниона $[\text{B}_{10}\text{H}_8\text{O}_2\text{CCH}_3]^-$ с трифторметансульфониевой кислотой $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ в среде дихлорметана CH_2Cl_2 . Контроль за ходом процесса осуществляли на основе данных ^{11}B , ^1H , ^{13}C ЯМР и ИК-спектроскопии. Для полученных целевых веществ было выполнено квантово-химическое моделирование для установления основных структурных особенностей.

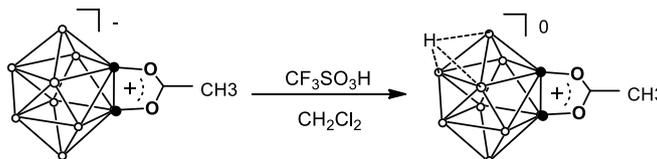


Рисунок 2. Протонирование карбоксонового производного $[\text{B}_{10}\text{H}_8\text{O}_2\text{CCH}_3]^-$.

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И СВОЙСТВА КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЛАНТАНОИДОВ С ГЛИЦИНОМ И АЛАНИНОМ

Князев А.В.¹, Диаалдаин Х.¹, Шипилова А.С.¹, Князева С.С.¹, Аль-Карави А.М.¹

¹ Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23
E-mail: knyazevav@gmail.com

Изучение процессов взаимодействия между аминокислотами и лантаноидами имеет важное биологическое и биомедицинское значение, в частности, в физиологических условиях, например, для разработки спектроскопических зондов для исследования биологических систем, искусственных нуклеаз и контрастных веществ в магнитно-резонансной томографии.

Разработаны методики синтеза новых координационных соединений лантаноидов с глицином и аланином. При рентгеноструктурном исследовании монокристаллов [1] установлена кристаллическая структура всех соединений и описаны схемы термического разложения для каждого соединения.

Методом вакуумной адиабатической калориметрии впервые изучена температурная зависимость теплоемкости соединения $[\text{La}(\text{Gly})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}](\text{ClO}_4)_3$ в интервале температур от 6 до 346 К. Обнаружены три фазовых перехода при температурах 232,4, 262,3, 278,5 К и методом рентгеноструктурного анализа изучена природа полиморфизма в данном соединении.

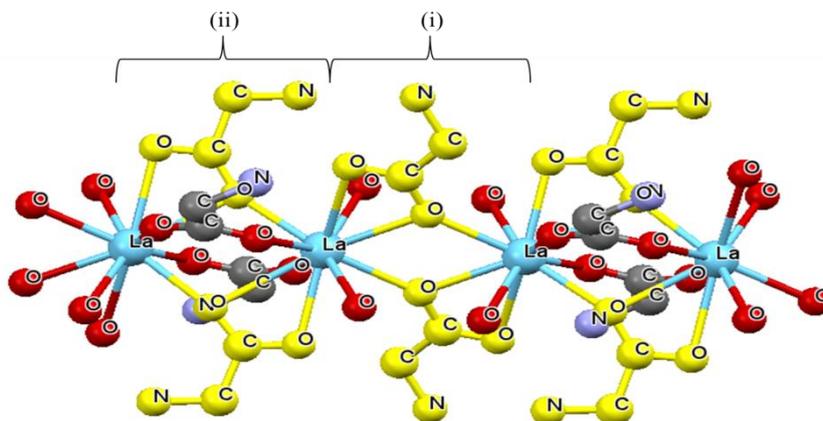


Рисунок 1. Структура $[\text{La}(\text{Gly})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}](\text{ClO}_4)_3$ (i) двойной бидентатный мост, $(\mu_2-\eta^2\eta^1)_2$, (ii) четверной хелатный мост, $(\mu_2-\eta^2\eta^1)_2 + (\mu_2-\eta^1\eta^1)_2$

Благодарность

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (соглашение № 075-15-2020-808).

Ссылки

[1] Knyazev A.V., Alahmad A.K., Somov N.V., Knyazeva S.S., Markin A.V. *Journal of Chemical Crystallography*. 2021. V. 51. P.491–496.

СОЛЬВАТАЦИЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОДОРАСТВОРИМЫХ ФТАЛОЦИАНИНАТОВ КОБАЛЬТА(II), НИКЕЛЯ(II) И МЕДИ(II)

Кованова М.А., Вашурин А.С.

*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, 153000,
Шереметевский пр., 7
E-mail: mariia.a.kovanova@gmail.com*

Фталоцианины (Pcs) и их металлокомплексы (MPcs) привлекают внимание исследователей как модели различных фотофизических процессов, а также как основа диагностических, фототерапевтических и лекарственных средств. Известно, что скорость прохождения молекул через клеточные мембраны во многом зависит от коэффициентов распределения молекула/биологическая жидкость. При этом растворитель выполняет две функции – среды и реагента, соотношение которых определяется, прежде всего, природой компонентов.

В настоящей работе проведен анализ влияния состава и свойств смешанных водно-органических растворителей на изменения в сольватном и агрегационном состояниях 3(4),10(11),17(18),24(25)-тетрасульфотфалоцианинатов кобальта(II), никеля(II) и меди(II). Определены коэффициенты распределения и энергии Гиббса переноса изучаемых MPcs из воды в ее смеси с органическими растворителями ($\chi = 0 \div 1$ мол. д.).

Установлено, что повышение содержания органического компонента (ацетонитрил, диметилсульфоксид, N,N-диметилформамид) в бинарной смеси в основном приводит к десольватации MPcs. Это, в свою очередь, обусловлено компенсационным эффектом между вкладами от пересольватации электронодонорных и электроноакцепторных центров макроциклических молекул в изменение $\Delta_r G^0$ с незначительным преобладанием вклада от десольватации атомов азота и кислорода, а также ослаблением сольватации ароматической системы фталоцианинового металлокомплекса.

Проведено детальное электрохимическое исследование процесса восстановления молекулярного кислорода в щелочном растворе на золотых электродах, модифицированных MPcs. Установлено, что 3(4),10(11),17(18),24(25)-тетрасульфотфалоцианинат никеля(II), по-видимому, является лучшим медиатором переноса электрона – это проявляется в самом высоком токе и самом большом сдвиге в сторону менее положительных потенциалов на соответствующих вольтамперных кривых. Предложен механизм окисления гидроксида, а также объяснение различий в каталитической активности между различными фталоцианинатами металлов.

Благодарность

Работа выполнена при поддержке Совета по грантам при Президенте Российской Федерации (проект МК-4839.2022.1.3).

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМОВ ТРАНСФОРМАЦИИ КООРДИНАЦИОННОЙ СФЕРЫ В РАДИКАЛЬНЫХ КОМПЛЕКСАХ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ПРИ ПОМОЩИ КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ СПЕКТРОВ ЭПР

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

Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН,
603950, г. Нижний Новгород, ул. Тропинина, д. 49
E-mail: kostik@iomc.ras.ru

Разработана методика симулирования динамических эффектов в спектрах ЭПР на основе адаптированного для комплексов переходных металлов алгоритма Хайнцера [1]. Новое программное обеспечение обладает следующими возможностями, не доступными в оригинальном алгоритме:

- Работа с природными смесями изотопов и многокомпонентными смесями (суперпозиция спектров)
- Улучшенные алгоритмы расчета положения линий в спектре
- Учет уширения линий в режиме «быстрого вращения»
- Оптимизация числа варьируемых параметров и установка ограничений
- Моделирование полной температурной зависимости спектров ЭПР с учетом энтальпии и энтропии активации ΔH^\ddagger и ΔS^\ddagger

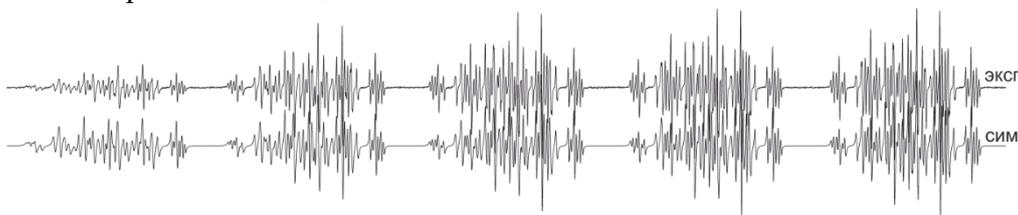
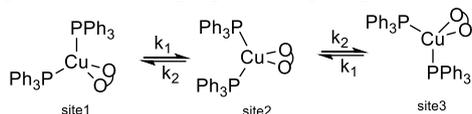


Рисунок 1. Пример симулирования полной температурной зависимости спектров ЭПР.

Программное обеспечение было успешно использовано для установления механизма трансформации координационной сферы в фосфиновых *o*-семихиноновых комплексах меди. Динамика координационной сферы в данных соединениях заключается в обмене апикального и экваториального атомов фосфора в апикальном и базальном положении тригональной пирамиды через малостабильный интермедиат, имеющий структуру искаженного тетраэдра. Структура промежуточного соединения (в частности, угол P-Cu-P) определяется природой фосфиновых лигандов.



Благодарность

Работа выполнена с использованием оборудования центра коллективного пользования «Аналитический центр ИМХ РАН» при поддержке гранта "Обеспечение развития материально-технической инфраструктуры центров коллективного пользования научным оборудованием» (Номер Соглашения 13.ЦКП.21.0017) в рамках госзадания.

Ссылки

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

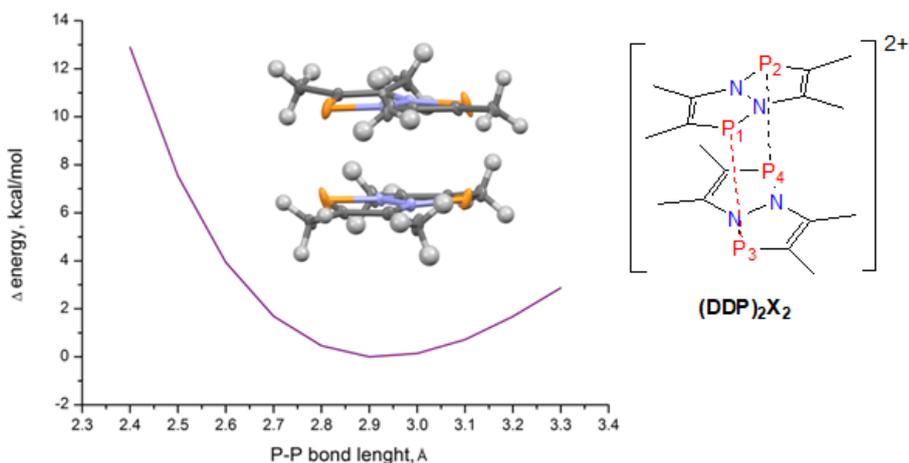
НОВЫЙ КЛАСС ДВУХПАЛУБНЫХ ГЕТЕРОПЕНТАЛЕНОВ, СУЩЕСТВУЮЩИХ ЗА СЧЕТ БАЛАНСА НЕКОВАЛЕНТНЫХ P···P, P···АНИОН, и π-π ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ

Корнев А.Н., Панова Ю.С., Сушев В.В., Золотарева Н.В., Христолюбова А.В.

Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук, 603137,
Россия, г. Нижний Новгород, ул. Троицкая, д. 49.

E-mail: akornev@iomc.ras.ru

Двухпалубные диазидифосфепенталены $(DDP)_2X_2$ могут быть получены в реакции 3а,6а-диаза-1,4-дифосфепенталенов (DDP) [1] с их дихлоридами ($DDPCl_2$) [2] в присутствии TMSOTf или галогенидов элементов, способных образовывать комплексные ионы. В докладе обсуждаются структурные особенности и свойства соединений данного класса, имеющих различные заместители в DDP-каркасе и различные противоионы: Cl^- , Br^- , I^- , $GeCl_3^-$, $ZnCl_3^-$, $ZnCl_4^{2-}$, BCl_4^- , $CF_3SO_3^-$.



Каждая DDP-палуба имеет 9π-электронов, что в сумме дает 18-электронную систему. Показатель ароматичности NICS максимален в пространстве между палубами (-20.7), при расстоянии P···P 2.9 Å, что соответствует минимуму энергии системы.

Двухпалубные диазидифосфепенталены способны полимеризовать ТГФ, вступать в реакции восстановительного сочетания амидов органических кислот, и межпалубного внедрения.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 19-13-00400-П.

Ссылки

[1] A.N. Kornev, Yu.S. Panova, et al, *Inorg. Chem.* **2019**, 58, 16144-16153.

[2] Ю. С. Панова, А. В. Христолюбова, и др., *Известия АН. Сер. Хим.*, **2021**, № 10, 1973.

ВЛИЯНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ ЛЕТУЧИХ ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ИХ ТЕРМИЧЕСКУЮ УСТОЙЧИВОСТЬ

Крисюк В.В., Крючкова Н.А., Тургамбаева А.Е.

*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
Новосибирск, 630090, просп. Акад. Лаврентьева, 3
E-mail: kvv@niic.nsc.ru*

Летучие гетерометаллические комплексы на основе β -дикетонатов и их производных представляют интерес в качестве прекурсоров многокомпонентных молекулярных и неорганических материалов. Дизайн таких соединений требует подходов для прогнозирования их термических свойств. Такие подходы базируются на проведении расчета электронной структуры и анализа взаимодействий между монометалльными составляющими и выявлении их влияния на термические свойства.

Методами рентгеновской фотоэлектронной и рентгеновской эмиссионной спектроскопии (РФЭС и РЭС) изучено распределения электронной плотности атомов координационного узла для модельных соединений. Из анализа межатомных взаимодействий, проведенного с использованием структурных данных и квантово-химических расчетов (DFT), установлено, какой тип взаимодействия между монометалльными единицами является основным, показана зависимость термической устойчивости от состава и структуры лигандов и исходных монометалльных комплексов.

На основе анализа экспериментальных данных по термической устойчивости, полученных методами ТГ-ДТА, ДСК, тензиметрии и масс-спектрометрии, и данных РФЭС и РЭС в совокупности с расчетными предложен набор расчетных параметров для прогнозирования термической устойчивости гетерокомплекса в ряду однотипных соединений. Установлено, что при термоллизе разрыв определенных химических связей зависит как от особенностей переноса заряда между МО в гетерокомплексе (гетерокомплексы типа $[M(acacen)]_n Pb(hfac)_2$), так и от внутримолекулярных перегруппировок лигандов (трехъядерные комплексы $[PbL_2\{M(hfa)_2\}_2]$, где L= метокси-замещенный дикетон). Перенос электрического заряда между монометалльными единицами при образовании гетерометаллических комплексов из β -дикетонатов металлов за счет донорно-акцепторных связей, выявленный по DFT расчетам, был экспериментально подтвержден на примере комплексов типа $Cu(dik)_2 ML_2$, M= Pd, Pt методами РЭС и РФЭС [1].

Благодарность

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект № 20-03-00629.

Ссылки

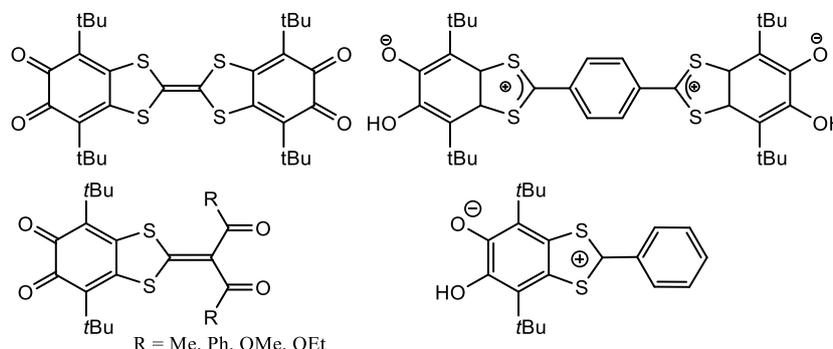
[1] Krisyuk V., Kryuchkova N., Stadnichenko A., Syrokvashin M., *Appl. Surf. Sci.*, **2021**, 547, 149068.

ДИТОПНЫЕ ДИОКСОЛЕНОВЫЕ ЛИГАНДЫ С СОПРЯЖЁННОЙ СТРУКТУРОЙ. СИНТЕЗ И КООРДИНАЦИОННАЯ АКТИВНОСТЬ

Куропатов В.А., Мартьянов К.А., Норков С.В., Черкасов В.К.

Институт металлоорганической химии им. Г. А. Разуваева РАН, Нижний Новгород,
Российская Федерация
E-mail: viach@iomc.ras.ru

Ключевая особенность *o*-хиноновых лигандов – способность к обратимому изменению редокс-состояния как в свободном виде, так и составе металлокомплексов с различными металлами при широком разнообразии возможных типов координации. Мы разработали синтетическую методику, позволяющую экипировать молекулу пространственно-экранированного *o*-хинона самыми разнообразными функциональными группировками, включая редокс-активные, дополнительные координационно-способные и т.д., сохраняя при этом базовый функционал *o*-хинона как хелатного лиганда переменной валентности. Методика основана на аннелировании к периферическим 4,5-положениям хинонового кольца 1,3-дитиольного цикла, 2-положение которого может быть использовано для присоединения широкой гаммы заместителей. Аннелированная бициклическая система *o*-хинон-1,3-дитиол определяет жёсткую и практически плоскую структуру молекулы лиганда, а несвязывающие орбитали атомов серы обеспечивают канал электронной коммуникации между диоксоленовым сайтом и функциональным заместителем, находящимся в 2-положении 1,3-дитиольного цикла.



Методика позволяет синтезировать диоксоленовые лиганды мезоионной природы, которые имеют потенциальное применение при конструировании молекулярных устройств. Наличие протяжённой π -электронной системы при жёсткой структуре создаёт предпосылки для «стопочной» упаковки комплексов с такими лигандами в кристаллической фазе, обеспечивая возможности для электрической проводимости.

В докладе будут представлены возможности синтеза новых дитопных лигандов, особенности комплексообразования с ними и некоторые практические применения.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 19-29-08039-мк.

КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ ОКТАЭДРИЧЕСКИХ ХАЛЬКОЦИАНИДНЫХ КЛАСТЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ РЕНИЯ И КАТИОНОВ Ag^+ С ПРОИЗВОДНЫМИ БИПИРИДИНА

Литвинова Ю.М.¹, Гайфулин Я.М.¹, Миронов Ю.В.¹, Брылев К.А.¹

¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева, СО РАН, Проспект Академика
Лаврентьева, 3, Новосибирск 630090, Россия
E-mail: lityjm@gmail.com

В последние годы наблюдается интерес к соединениям, полученным из растворов методом самосборки из предсинтезированных строительных блоков. Этот метод синтеза открывает путь к конструированию соединений с заданной размерностью и физико-химическими свойствами для создания технологически важных материалов. Одним из важных направлений в химии материалов является синтез люминесцентных материалов. Несмотря на огромное разнообразие различных люминесцентных соединений, задача получения новых эффективных, стабильных и простых в получении эмиттеров является актуальной и по сей день. Октаэдрические халькоцианидные кластерные комплексы рения $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CN})_6]^{4-}$ (Q = S, Se, Te), обладая высокой химической и гидролитической стабильностью, способностью к редокс переходам и яркой фосфоресценцией в красной области спектра, представляют собой перспективные строительные блоки для синтеза люминесцентных координационных соединений на их основе. Ранее было показано, что координационные полимеры на основе этих кластерных анионов и катионов Ag^+ , координированных 2,2'-бипиридином, демонстрируют усиление люминесцентных характеристик в сравнении с характеристиками ионных солей кластерного комплекса [1]. В данной работе проводилось исследование взаимодействия катионов Ag^+ с халькоцианидными кластерными комплексами рения в присутствии различных производных бипиридина, исследование их строения и люминесцентных свойств. Выявление закономерностей изменения спектральных характеристик полученных соединений в зависимости от их структуры и используемых органических молекул, выступающих в роли лигандов для катионов серебра, позволит контролируемо получать новые эффективные эмиттеры в красной области спектра.

Благодарность

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда 19-73-20196

Ссылки

[1] Ermolaev, A. V. et al., Journal of Molecular Structure, 2018, 1173, 627.

***O*-ХИНОНОВЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ГАЛЛИЯ КАК КОМПЛЕКСЫ НЕПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С ПОГЛОЩЕНИЕМ БЛИЖНЕЙ ИК-ОБЛАСТИ**

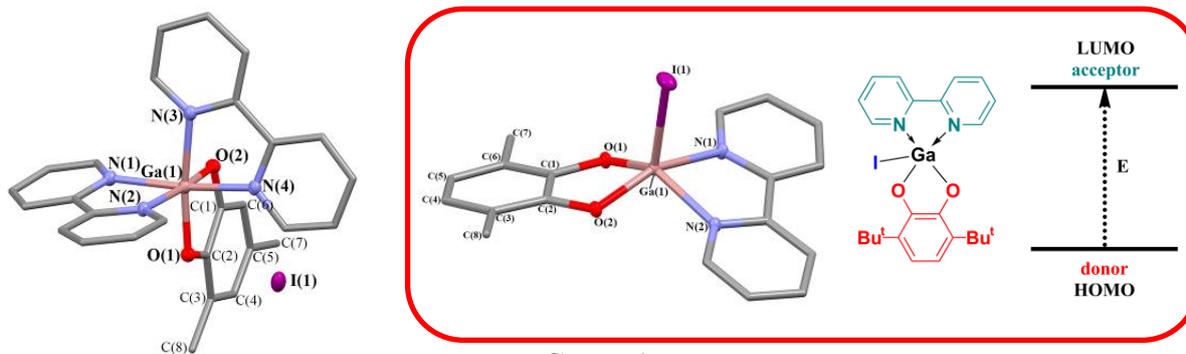
Малеева А.В., Пискунов А.В.

Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, г. Нижний Новгород,
ул. Тropicина, д.49
E-mail: arina@iomc.ras.ru

В рамках трендового направления по поиску и изучению LL'CT-хромофоров («ligand-to-ligand charge transfer») были синтезированы новые *o*-хиноновые комплексы непереходного металла (галлия) с нейтральными N-донорными лигандами: катехолатные ((**R-Cat**)GaI(NN)_n, где R = 3,5 и 3,6-*t*-Bu, NN – 2,2'-дипиридил) и катехол-семихиноновые ((**R-Cat**)Ga(**R-SQ**)(NN), где R = 3,6-(*t*-Bu), 3,5-(C(Me)₂Ph), 3,5-(C(Me)₂(*t*-Bu), NN – 2,2'-дипиридил или пиридин) производные.

Серия комплексов галлия (**R-Cat**)Ga(**R-SQ**)(NN) демонстрирует полосы переноса заряда в ближнем ИК-диапазоне. По данным расчетов TD-DFT поглощению в данной области спектра отвечает переход, связанный с переносом заряда внутри системы *o*-хиноновых лигандов.

На примере катехолатов галлия (**R-Cat**)GaI(NN)_n продемонстрировано влияние геометрии комплекса на возможность включения/выключения внутримолекулярного переноса заряда «лиганд-лиганд» [1]. Так, комплекс галлия с квадратно-пирамидальным лигандным окружением атома металла, в отличие от катехолата галлия с октаэдрическим расположением лигандов в координационной сфере металлоцентра, демонстрирует полосу переноса заряда между органическими лигандами в ближнем ИК-диапазоне.



Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (Проект РНФ № 22-13-00351)

Ссылки

[1] A.V. Maleeva, I.V. Ershova, O.Yu. Trofimova, K.V. Arsenyeva, I.A. Yakushev and A.V. Piskunov, *Mendeleev Commun.*, **2022**, 32, 83.

ПОЛИЯДЕРНЫЕ ПЕРОКСОКОМПЛЕКСЫ Р-ЭЛЕМЕНТОВ - ИСХОДНЫЕ СИСТЕМЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ

Медведев А.Г.¹, Михайлов А.А.¹, Егоров П.А.¹, Трипольская Т.А.¹, Мельник Е.А.¹,
Лев О.², Приходченко П.В.¹

¹ *Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
Москва, Ленинский проспект, д. 31*

² *Casali Center of Applied Chemistry, The Hebrew University of Jerusalem, Jerusalem, Edmond Safra
Campus*

E-mail: medvedev.chem@gmail.com

Работа посвящена разработке фундаментальных основ золь-гель процесса в пероксидных системах и его применению для получения функциональных наноматериалов. Пероксид водорода сочетает ряд свойств, среди которых кислотные свойства, способность к координации в депротонированной форме (гидропероксо и пероксо лиганды) и образованию прочных водородных связей, а также окислительные и восстановительные свойства. Добавление пероксида водорода в исходные системы соединений р- и d-элементов 4, 5 и 12 групп, приводит к протеканию конкурирующих процессов: реакции поликонденсации соответствующих элементов и координации пероксолигандов, с образованием соответствующих полиядерных комплексов, что при определенных концентрационных условиях позволяет получить и стабилизировать частицы золя с высокой активностью к поверхности материала подложки за счет наличия концевых гидропероксогрупп, способных образовывать прочные водородные связи. Такие частицы золя являются строительным блоком для получения композиционных материалов различной морфологии, в том числе сферических микрочастиц на основе диоксида олова, стannата бария, оксида цинка и 2D материалов [1,2]. Использование пероксида водорода, относительно дешевого и нетоксичного реагента, сочетающего разнообразные свойства, позволило разработать эффективные и соответствующие принципам зеленой химии методы получения наноматериалов с улучшенными функциональными характеристиками для применения в устройствах накопления электрической и тепловой энергии, газовых сенсорах, бактерицидных материалах и других областях [3-5].

Благодарность

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-13-00426.

Ссылки

- [1] A.A. Mikhaylov, A.G. Medvedev, T.A. Tripol'skaya, V.S. Popov, A.S. Mokrushin, D.P. Krut'ko, P.V. Prikhodchenko, O. Lev, *Dalton Transact.*, **2017**, 46, 16171.
- [2] A.G. Medvedev, A.A. Mikhaylov, A.I. Shames, A.B. Ilyukhin, A.V. Churakov, D.A. Grishanov, E.A. Mel'nik, T.A. Tripol'skaya, O. Lev, P.V. Prikhodchenko, *Inorg. Chem.*, **2020**, 59, 18358.
- [3] A.A. Mikhaylov, A.G. Medvedev, D.A. Grishanov, E. Edison, M. Srinivasan, S. Sladkevich, J. Gun, P.V. Prikhodchenko, O. Lev, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2020**, 8, 5485.
- [4] A.A. Mikhaylov; A.G. Medvedev; I.A. Buldashov; T.M. Fazliev; E.A. Mel'nik; T.A. Tripol'skaya; S. Sladkevich; V. Nikolaev; O. Lev; P.V. Prikhodchenko, *J. Alloys Compnds.*, **2022**, 164769

КАТЕХОЛСОДЕРЖАЩИЕ ОСНОВАНИЯ ШИФФА НА ОСНОВЕ ТИАКАЛИКСАРЕНА: СИНТЕЗ И КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИЕ СВОЙСТВА

Падня П.Л.¹, Шибаета К.С.¹, Арсеньев М.В.², Терентьева О.С.¹, Шибибев И.Э.¹,
Стойков И.И.¹

¹ Казанский федеральный университет, Казань, 420008, ул. Кремлевская, 18

² Институт металлургической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Нижний Новгород, 603137, ул. Тропинина, 49

E-mail: padnya.ksu@gmail.com

Основания Шиффа являются одними из наиболее удобных и эффективных комплексообразующих соединений. Они интересны по ряду причин: 1) доступность получения в мягких условиях путем конденсации альдегидов или кетонов с первичными аминами; 2) возможность конструирования и изменения свойств целевых полифункциональных структур путем варьирования заместителей в исходных амине и альдегиде (кетоне). Однако их применение в каталитических или сенсорных системах ограничено вследствие их высокой аффинности и низкой селективности связывания катионов переходных металлов. Синтетические макроциклические соединения, такие как каликсарены, тиакаликсарены, резорцинарены, пилларарены и т.д., обладают прекрасными комплексообразующими свойствами и часто являются селективными по отношению к определенному субстрату. Введение фрагментов оснований Шиффа в структуру (тия)каликсаренов позволяет повысить как эффективность связывания, так и селективность по отношению к катионам металлов.

В рамках выполнения этой работы впервые были синтезированы основания Шиффа с катехольными фрагментами на основе тиакаликс[4]арена, замещенного по нижнему ободу, в трех стереоизомерных формах (*конус*, *частичный конус* и *1,3-альтернат*) (рисунок 1), структура которых была подтверждена рядом физических методов. С помощью метода УФ спектроскопии было показано селективное распознавание катионов меди (II) в ряду катионов d-элементов (медь (II), никель (II), кобальт (II) и цинк (II)). На основе комплексов тиакаликсарена с катионами Cu(II) были получены органо-неорганические материалы и изучены их свойства.

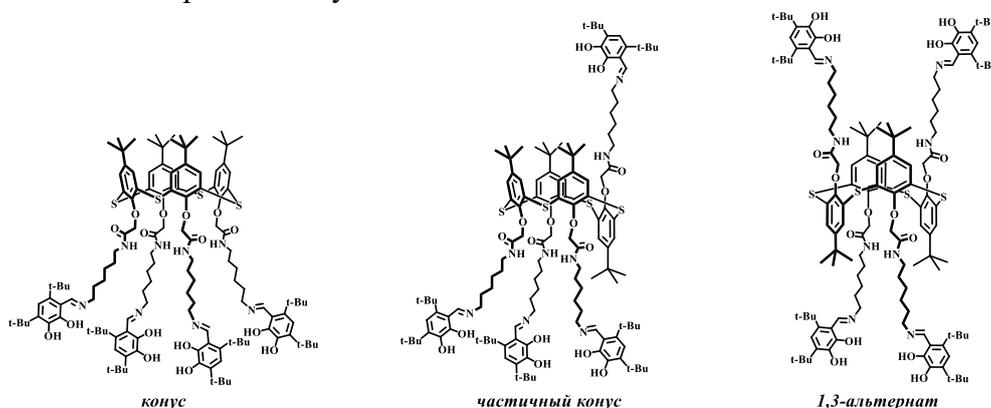


Рисунок 1. Структуры катехолсодержащих оснований Шиффа на основе тиакаликсарена.

Благодарность

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 19-73-10134).

МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ДИЗАЙН ХРОМОФОРОВ «ДИИМИН-Ni^{II}-КАТЕХОЛАТ»: ТОНКАЯ НАСТРОЙКА ЭНЕРГИИ ПЕРЕНОСА ЗАРЯДА

Пашанова К.И., Пискунов А.В.

Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН
Нижний Новгород, ул. Тropicина 49
E-mail: pashanova@iomc.ras.ru

На примере серии гетеролептических производных «диимин-Ni^{II}-катехолат» [1] (рис.1) продемонстрирована возможность тонкой настройки энергии фотоиндуцированного внутримолекулярного переноса заряда «лиганд-лиганд» (LL'CT). Путем варьирования электронных свойств (функционализация донорными/акцепторными фрагментами) и строения лигандных систем (степень планарности и жесткости углеродного скелета) достигнуто смещение высокоинтенсивной LL'CT полосы поглощения на 430 нм из видимой в ближнюю ИК-область спектра (рис.1). Для хромофоров характерен выраженный сольватохромный эффект с гипсохромным сдвигом 120 – 190 нм, что является одним из наиболее высоких значений для известных соединений такого рода.

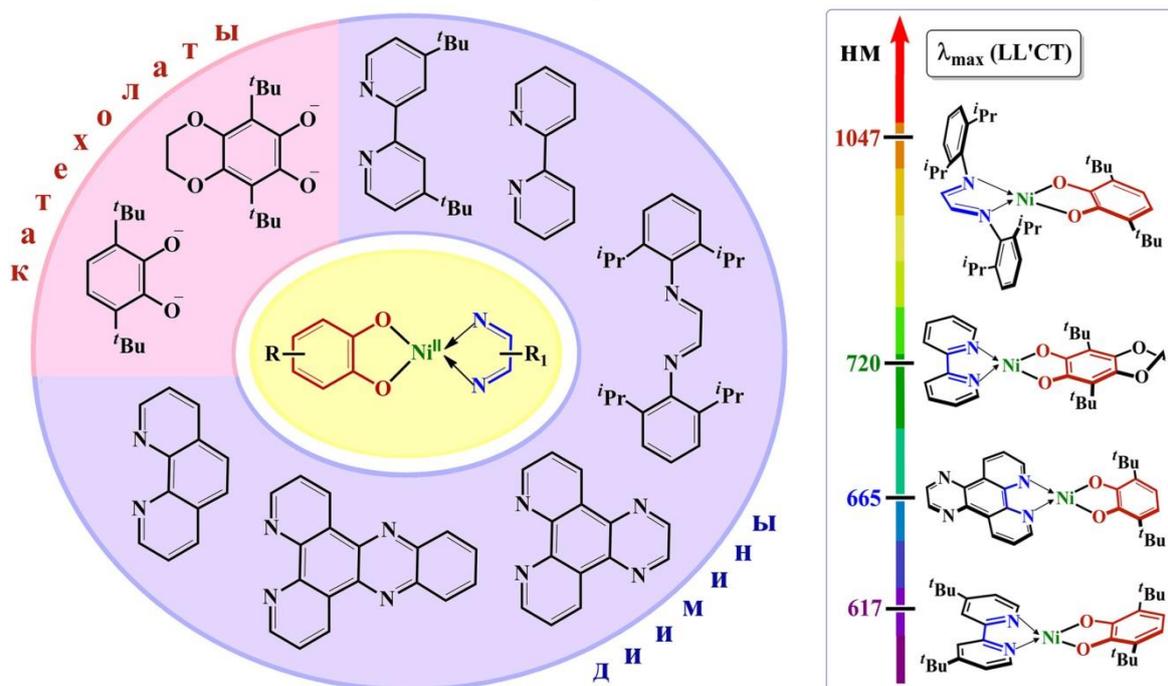


Рисунок 1. Хромофоры «диимин-Ni^{II}-катехолат» (слева); смещение LL'CT полосы (в растворе ТГФ) для некоторых металлокомплексов (справа).

Благодарность

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

Ссылки

[1] К.И. Pashanova, V.O. Bitkina, I.A. Yakushev, M.V. Arsenyev, A.V. Piskunov, *Molecules*, **2021**, 26, 4622.

ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ РЕНИЙ-МОЛИБДЕНОВЫЕ И РЕНИЙ-ВОЛЬФРАМОВЫЕ КУБАНОВЫЕ КЛАСТЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ

Пронин А.С.

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева, 3, 630090
E-mail: pronin@niic.nsc.ru

В ходе данной работы были найдены экспериментальные условия получения солей гетерометаллических кластерных анионов $[\{\text{Re}_2\text{W}_2\text{Se}_4\}(\text{CN})_{12}]^{6-}$, $[\{\text{ReW}_3\text{Se}_4\}(\text{CN})_{12}]^{6-}$, $[\{\text{Mo}_3\text{ReQ}_4\}(\text{CN})_{12}]^{7-}$, $[\{\text{Mo}_2\text{Re}_2\text{Q}_4\}(\text{CN})_{12}]^{6-}$ (Q = S, Se) в виде индивидуальных соединений [1]. Установлено, что основными факторами, влияющими на состав кластерного ядра, являются температура синтеза и соотношение исходных реагентов. На примере частичного замещения атомов рения в кластерных ядрах $\{\text{Re}_4\text{Q}_4\}$ (Q = S, Se) на атомы молибдена или вольфрама показано, что такая модификация практически не изменяет геометрию кластерного ядра, но значительно меняет его физико-химические свойства, в первую очередь окислительно-восстановительные и магнитные.

Впервые получены семиядерные $\text{K}_8[\{\text{Re}_3\text{Se}_4(\text{CN})_9\}\{\text{Re}_3\text{MSe}_4(\text{CN})_9\}]$ (M = Mo, W) и $\text{K}_7[\{\text{Re}_3\text{Q}_4(\text{CN})_9\}\{\text{Re}_4\text{Q}_4(\text{CN})_9\}]$ (Q = S, Se), восьмиядерный $\text{K}_8[\{\text{Re}_8\text{Se}_8(\mu\text{-O})_3\}(\text{CN})_{18}]$ и двенадцатиядерный $\text{K}_9[\{\text{Re}_{12}\text{S}_{14}\}(\text{CN})_{27}]$ кластерные комплексы рения. Измерение магнитной восприимчивости семиядерных кластерных комплексов показало, что при комнатной температуре для данных соединений реализуется состояние с двумя неспаренными электронами на формульную единицу, а с понижением температуры до 1,77 К происходит переход комплексов в диамагнитное состояние.

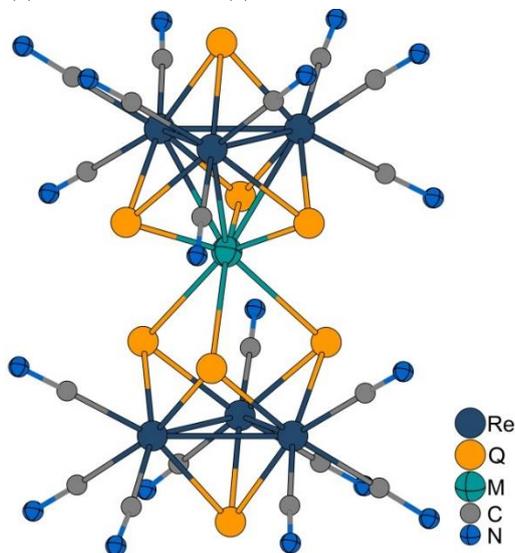


Рисунок 1. Строение анионов $[\{\text{Re}_3\text{Q}_4(\text{CN})_9\}\{\text{Re}_3\text{MQ}_4(\text{CN})_9\}]^{8-}$ (M = Re, Mo, W; Q = S, Se).

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 18-13-00058).

Ссылки

[1] Pronin A.S. et al., *Inorg. Chem. Front.*, **2022**, 9, 186.

КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ С АЛКИЛПИРАЗОЛИЛ-ЗАМЕЩЕННЫМИ НИТРОКСИЛАМИ

Романенко Г.В.

Институт «Международный томографический центр» СО РАН,
ул. Институтская 3А, Новосибирск 630090, Россия
E-mail: romanenko@tomo.nsc.ru

Расширение круга полиалкилпиразолил-замещенных 2-имидазолиновых нитронилнитроксильных радикалов с переходом от L^{R1} к $L^{R1/R2}$ и $L^{R1/R2/R3}$ ($R = \text{Me}, \text{Et}, \text{Pr}, \text{Bu}$) (рис. 1) позволило осуществить синтез значительного числа гетероспиновых координационных полимеров на основе бис(гексафторацетилацетоната) меди(II) $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ с данными лигандами. По сравнению с комплексами $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ с моноалкил-замещенными нитроксилами с мостиковой $\mu_2\text{-O,N}$ координацией L^{R1} , введение в пиразольный цикл второго заместителя – $L^{R1/R2}$ – дало возможность реализации тритопной функции парамагнитного лиганда ($\mu_3\text{-O,O,N}$) и образованию 1D и 2D полимеров оригинального строения с различными комбинациями координационных узлов $\{\text{CuO}_6\}$, $\{\text{CuO}_5\text{N}\}$, $\{\text{CuO}_4\text{N}_2\}$ и $\{\text{CuO}_5\}$. В случае $L^{R1/R2/R3}$ удалось получить комплексы только для $R1=R2=R3=\text{Me}$, причем все они имели молекулярное строение. Соответственно, разнообразные магнитно-структурные фазовые переходы реализовывались только для комплексов с L^{R1} к $L^{R1/R2}$ [1-3]. Изучение температурной динамики структуры и сопряженного с ней изменения температурной зависимости эффективного магнитного момента показало, что изменение как $R1$, так и $R2$, может существенно повлиять не только на возможность возникновения магнитных аномалий на кривой зависимости эффективного магнитного момента от температуры, но и на её вид.

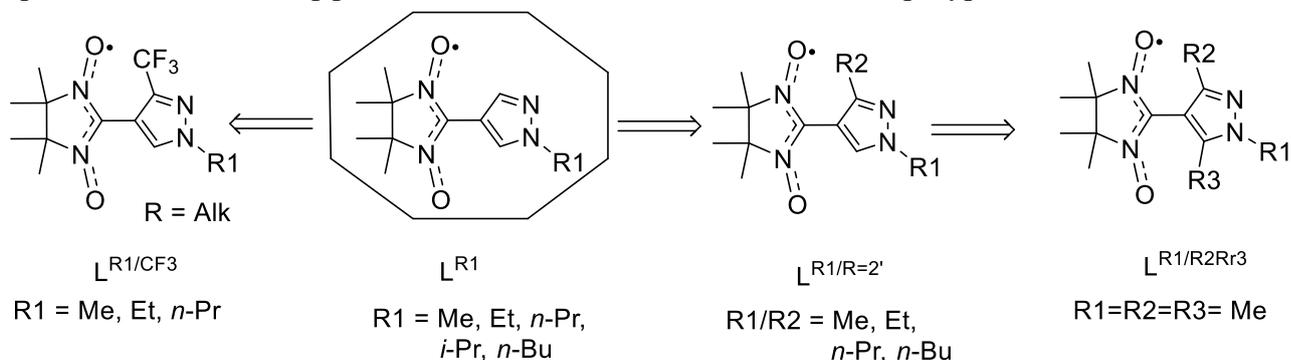


Рисунок 1. Алкилпиразолил-замещенные нитроксилы.

Благодарность

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 19-29-08005).

Ссылки

- [1] Романенко Г.В. и др. *Ж. структ. химии*, **2022**, 62, 48.
- [2] Богомяков А.С. и др. *Коорд. химия*, **2022**, в печати.
- [3] Агафонов М.А. и др. *Ж. структ. химии*, **2022**, 62, 535.

ОКТАГИДРОТРИБОРАТНЫЙ(1-) АНИОН $[B_3H_8]^-$ В РЕАКЦИЯХ С ГАЛОГЕНИДАМИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Селиванов Н.А.¹, Шуляк А.Т.¹, Быков А.Ю.¹, Жижин К.Ю.¹, Кузнецов Н.Т.¹

¹ *Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
Москва, Ленинской проспект, 31
E-mail: goovee@yandex.ru*

Октагидротриборатный анион $[B_3H_8]^-$ за счет внутримоллекулярного водородного обмена обладает широким разнообразием реакционных способностей, объединяя в себе свойства, как низших комплексных гидридов бора, так и полиэдрических *клозо*-бороводородов $[B_nH_n]^{2-}$ ($n = 6 - 12$). Анион $[B_3H_8]^-$ может выступать в качестве лиганда в координационных соединениях переходных металлов образуя связь M–H–B, однако в отличие от того же аниона $[BH_4]^-$ в таких комплексах он ведет себя и как би-, и как тридентатный лиганд. Помимо применения в координационной химии октагидротриборатный анион способен вступать в реакцию электрофильноиндуцируемого нуклеофильного замещения (ЕИНЗ) под действием различных кислот Льюиса сродни высшим *клозо*-боратным анионам. Благодаря своей лабильной структуре анион $[B_3H_8]^-$ может преобразовываться при деструкции и последующей конденсации в разнообразные бороводороды, начиная от летучего тетраборана (10) и заканчивая высшими полиэдрическими кластерами $[B_nH_n]^{2-}$ ($n=6 - 12$). [1–4].

В данной работе, нами была оптимизирована методика получения солей аниона $[B_3H_8]^-$, что упростило дальнейшее изучение его реакционной способности. Нам удалось зафиксировать образование малоустойчивых гомолептических комплексов переходных металлов с участием аниона $[B_3H_8]^-$. Объяснить этот факт можно тем, что галогениды металлов выступают в качестве сильного электрофила и индуцируют процессы замещения в борном остове или реакции конденсации. На этой основе разработан ряд новых методов синтеза замещенных производных различными способами: прямым взаимодействием октагидротриборатного аниона с электрофилом в присутствии нуклеофила, реакции конденсации в ненуклеофильной среде под действием электрофилов с последующим симметричным расщеплением получающегося тетраборана(10) и реакцией обмена лигандов в замещенном производном октагидротриборатного аниона.

Благодарность

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

ТРИСПИРАЗОЛИЛБОРАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ РЕНИЯ. СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ПРЕВРАЩЕНИЯ ЛИГАНДОВ

Скабицкий И.В.¹, Ильина Ю.Я.¹

¹ *Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова.,
Москва, 119991, Ленинский проспект 31
E-mail: skabitskiy@gmail.com*

Нами были получены новые парамагнитные комплексы Re(III) на основе $\text{TpReCl}_2(\text{OPPh}_3)$ [1]. Кипячение в ацетонитриле приводит к замещению OPPh_3 на ацетонитрил с образованием комплекса $\text{TpReCl}_2\text{MeCN}$. Ацетонитрил, в свою очередь, может быть замещен на хлорид-анион реакцией с LiCl в диметоксиэтаноле с образованием анионного комплекса $\text{TpReCl}_3[\text{Li}(\text{DME})_{1.5}]$.

Также может быть проведено замещение MeCN на другие нитрилы (PhCN , $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{CN}$). Интересно, что в реакции замещения ацетонитрила на более акцепторный бензонитрил, также образуется значительное количество димерного комплекса Re(IV), содержащего продукт восстановительной димеризации бензонитрила в качестве мостикового лиганда.

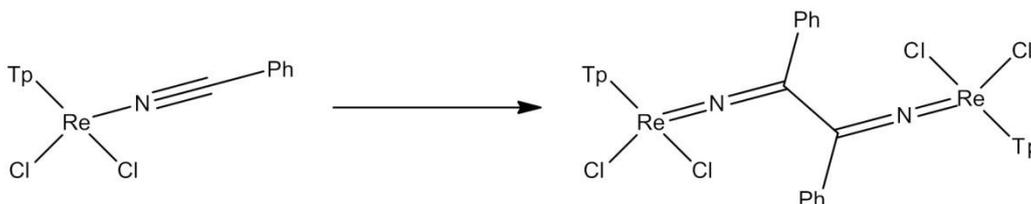


Схема 1. Димеризация бензонитрильного комплекса

Гетерометаллические комплексы были получены на основе тиолатных оксокомплексов Re(V) $\text{TpReO}(\text{SR})_2$ ($\text{R} = t\text{Bu}$, $n\text{-C}_3\text{H}_7$). Менее стерически затрудненный пропилтиолатный комплекс может быть использован как лиганд по отношению к MX_2 фрагменту ($\text{M} = \text{Pd}$, $\text{X} = \text{Cl}$, I ; $\text{M} = \text{Pt}$, $\text{X} = \text{I}$). Реакция трет-бутилтиолатного комплекса с $\text{FeI}_2(\text{CO})_4$ уже при 60°C приводит к отщеплению всех трет-бутильных заместителей с образованием рений железного тетраядерного кластера с сульфидными мостиками.

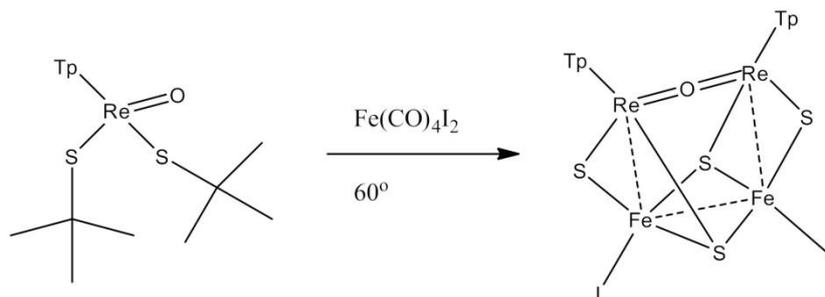


Схема 2. Образование рений железного кластера с сульфидными лигандами

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 18-73-10206.

Ссылки

[1] Seymore, S. B., Brown, S. N. *Inorganic Chemistry*, **2000**, 39, 325.

ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ КОМПЛЕКСОВ НЕПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ДЛЯ ТРАНСФОРМАЦИИ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА И ЕГО ИЗОЭЛЕКТРОННЫХ АНАЛОГОВ

Скатова А.А., Копцева Т.С., Москалев М.В., Соколов В.Г., Додонов В.А., Базанов А.А.,
Федюшкин И.Л.

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

E-mail: skatova@iomc.ras.ru

Улавливание диоксида углерода с целью его последующего использования в качестве доступного источника химического сырья является актуальной задачей современной химии, при этом в последнее время внимание ученых все больше привлекает использование для целей модификации CO₂ и его изоэлектронных аналогов коммерчески доступных комплексов металлов главных подгрупп.

Нами продемонстрированы интересные примеры связывания и последующих превращений диоксида углерода аценафтен-1,2-дииминовыми (bian) комплексами непереходных металлов с образованием продуктов циклоприсоединения [1], формиатов, диолятов, карбонатов [2], карбаматов, а также продуктов гидроборирования. Реализованы реакции циклоприсоединения изоэлектронных аналогов CO₂ – изо(тио)цианатов и кетенов – к bian комплексам [3], а также гидроборирование изоцианатов в каталитическом режиме.

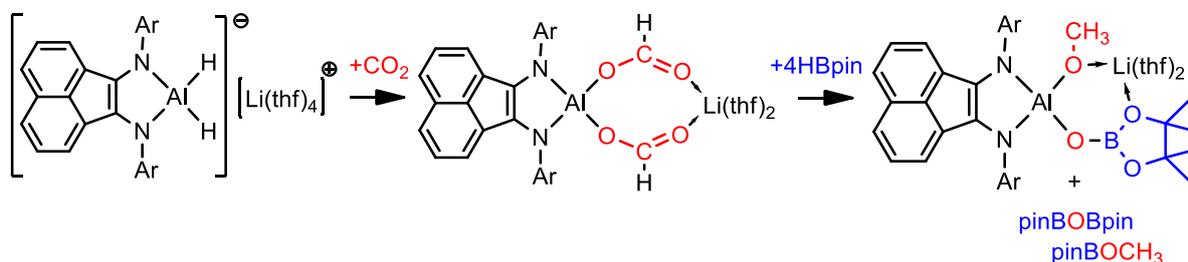


Рисунок 1. Связывание и последующая трансформация молекулы CO₂ на гидриде алюминия с аценафтен-1,2-дииминовым лигандом.

Благодарность

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

Ссылки

- [1] Koptseva T.S., Sokolov V.G., Ketkov S.Yu., Rychagova E.A., Cherkasov A.V., Skatova A.A., Fedushkin I.L., *Chem. Eur. J.*, **2021**, 27, 5745;
- [2] Koptseva T.S., Moskaev M.V., Skatova A.A., Rumyantsev R.V., Fedushkin I.L., *Inorg. Chem.* **2022**, 61, 206;
- [3] Dodonov V.A., Chen W., Liu L., Sokolov V.G., Baranov E.V., Skatova A.A., Zhao Y., Wu B., Yang X.-J., Fedushkin I.L., *Inorg. Chem.*, **2021**, 60, 14602.

КОМПЛЕКСЫ Au(I), Sn(IV) С РЕДОКС-АКТИВНЫМИ ОСНОВАНИЯМИ ШИФФА: СИНТЕЗ, ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ, АНТИ/ПРООКСИДАНТНАЯ АКТИВНОСТЬ

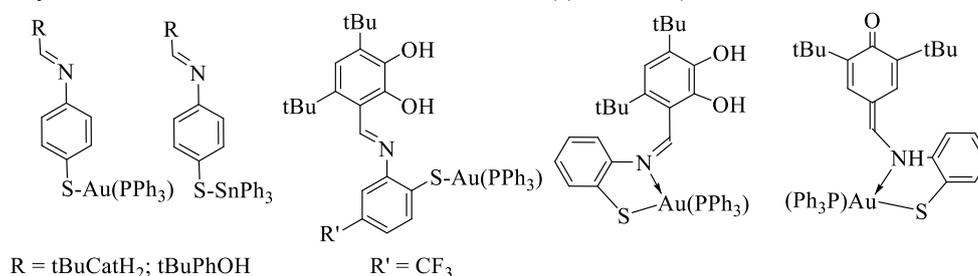
Смолянинов И.В.¹, Поддельский А.И.², Берберова Н.Т.¹

¹ Астраханский государственный технический университет, г. Астрахань

² Институт металлоорганической химии им. Г. А. Разуваева РАН, г. Н.Новгород

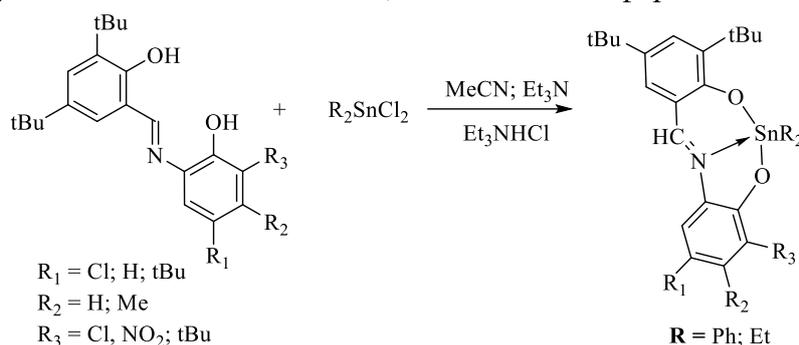
E-mail: ivsmolyaninov@gmail.com

Основания Шиффа относят к одним из простых и доступных объектов для создания многоцентровых молекул. Нами была получена серия оснований Шиффа, сочетающих несколько редокс-активных фрагментов: (тио-)фенольные, пирокатехиновые. Проведено изучение электрохимических свойств, анти/прооксидантной, антибактериальной и цитотоксической активности оснований Шиффа. На основе тиосодержащих оснований Шиффа осуществлен синтез комплексов золота(I), олова(IV).



Рассмотрено влияние редокс-активной пирокатехиновой (tBuCatH₂) или фенольной (tBuPhOH) групп, а также металлоцентра на редокс-свойства и биоактивность комплексных соединений.

На примере серии комплексов R₂SnL, содержащих тридентатные O,N,O-донорные основания Шиффа показана возможность формирования в электрохимических условиях относительно устойчивых монокатионных, моноанионных форм.



Для данной серии комплексов олова(IV) обсуждается влияние редокс-активного лиганда на анти/прооксидантную активность, модулирование цитотоксичности *in vitro*.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№19-29-08003), РНФ (№22-13-00118).

ПОЛИМЕРИЗАЦИОННЫЙ МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ ПОЛЯДЕРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ В ЖИДКОСТНОЙ ЭКСТРАКЦИИ

Степанов С.И., Мейчик Н.Р.

¹ *Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева,
г. Москва, Миусская пл., д. 9.
E-mail: chao_step@mail.ru*

Экстракция многих редких элементов сопровождается образованием в органической фазе полиядерных соединений различного состава. Характерным примером химии полиядерных соединений является химия оксианионов редких элементов V и VI групп Периодической системы Д.И. Менделеева: ванадатов, молибдатов, вольфрамов, хроматов. Хотя хром не относится к редким элементам, однако полианионы Cr(VI), открывают ряд полианионов шестивалентных элементов VI группы: Cr(VI), Mo(VI) и W(VI), и являются удобными объектами для установления механизма образования полиядерных соединений в экстракционных системах с анионообменными экстрагентами, такими, как соли четвертичных аммониевых оснований (ЧАО). В настоящей работе представлены результаты исследований по химии экстракции оксианионов Cr(VI), Mo(VI), W(VI) и V(V) из водных растворов различного состава солями ЧАО, в том числе с одноименным экстрагируемому анионом, по полимеризационному механизму с образованием в органической фазе полиядерных анионов различной длины полимерной цепи. Полимеризационный механизм включает стадии протонирования оксианионов протоном минеральной кислоты, вводимым в органическую фазу, с последующей поликонденсацией образующихся гидроксильных групп с образованием полиядерных анионов и выделяющихся молекул воды, переходящих в водную фазу. Образующиеся полиядерные анионы характеризуются низкой степенью гидратации, что способствует вытеснению из органической фазы всех более гидратированных анионов. Такая экстракционная система представляет собой один из вариантов «химического насоса», позволяющего практически нацело извлекать целевой компонент из водной фазы в органическую. Реэкстракцию полиядерных соединений из органической фазы осуществляют по реакции, обратной реакции поликонденсации, протекающей в щелочных средах в избытке гидроксильных анионов. Такой механизм реэкстракции был определен как «деполимеризационный», при котором деполимеризация полиоксианионов приводит к образованию монооксианионов соответствующего состава, часть из которых распределяется в водную фазу, а эквивалентная часть образует соль с четвертичным аммониевым катионом. Такой механизм реэкстракции позволяет накапливать реэкстрагируемый компонент в форме моноанионов в водной фазе до концентраций, соответствующих насыщенным для водных растворов данного состава. Наряду с рассмотрением полимеризационного механизма экстракции перечисленных выше элементов представлены примеры практического применения образования полиядерных соединений в экстракционных системах в технологии переработки редкометалльного сырья и очистки сточных вод от токсичных соединений Cr(VI).

ЗАМЕЩЕНИЕ МЕТАЛЛОВ КАК МЕТОД ЦЕЛЕВОЙ МОДИФИКАЦИИ ЭЛЕКТРОННЫХ СВОЙСТВ ПОЛИЯДЕРНЫХ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ КАРКАСОВ

Сызганцева О.А.¹, Сызганцева М.А.¹

¹ Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет,
Ленинские Горы, д.1, стр.3, 119992.

E-mail: osyzgantseva@gmail.com

Металлоорганические каркасы (МОК) представляют практический интерес для различных областей науки и промышленности, включая адсорбцию, разделение, мембранные технологии, катализ, фотовольтаику и сенсорику, ввиду практически неограниченных возможностей модификации их свойств за счёт изменения химического состава [1]. Основными структурными единицами МОК являются органические лиганды и металлические узлы, которые зачастую представлены полиядерными кластерами оксидов, сульфидов, галогенидов, нитридов, и, в общем случае любых халько- и пниктогенидов металлов [2]. Замещение металла в этих кластерах является мощным инструментом, позволяющим целенаправленно модулировать электронные свойства таких соединений. В данной работе представлены механизм подбора металла для целевой модификации электронной структуры и свойств МОК, включая зонную структуру, оптические и магнитные свойства, характеристики разделения заряда в возбужденном состоянии, проводимость, времена жизни носителей заряда и рекомбинационные пути [2,3], посредством направленного выстраивания его электронных уровней [1,2], а также экспериментальная апробация этого подхода [2].

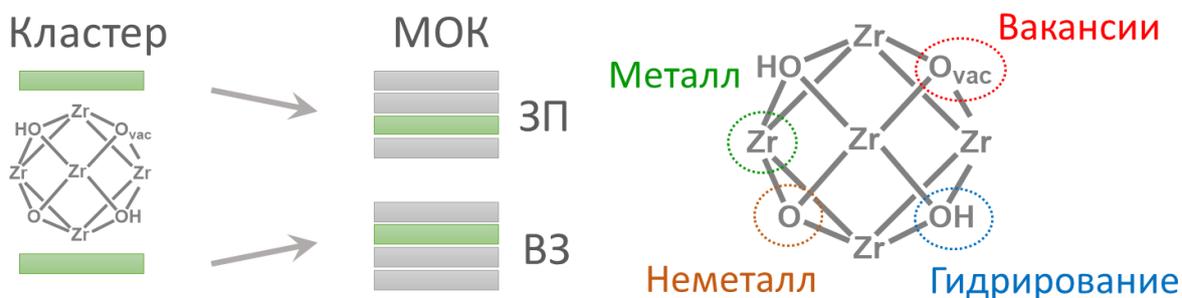


Рисунок 1. Схема подбора компонентов кластера для изменения электронных свойств МОК [1]

Благодарность

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ имени М.В. Ломоносова.

Ссылки

[1] Syzgantseva, M.A.; Stepanov, N.F.; Syzgantseva O.A. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2020**, *12*, 17611-17619.

[2] Syzgantseva, M.A.; Ireland, C.P.; Ebrahim, F.M.; Smit, B.; Syzgantseva O.A. *J. Amer. Chem. Soc.*, **2019**, *141*, 6271-6278.

[3] Syzgantseva, M.A.; Stepanov, N.F.; Syzgantseva O.A. *J. Phys. Chem. C*, **2020**, *124*, 24372-24378.

ВЛИЯНИЕ НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФОТОАКТИВНОГО ЦИМАНТРЕНА ВВЕДЕНИЯ В МОЛЕКУЛУ ВТОРОГО МЕТАЛЛОЦЕНА

Телегина Л.Н.¹, Келбышева Е.С.¹

¹ *Институт элементоорганических соединений имени А.Н.Несмиянова,
119991, Россия, г. Москва, Вавилова, 28
E-mail: popova-ln@mail.ru*

В настоящий момент активно развиваются методы создания фоточувствительных и фотохромных материалов, в которых наблюдается переход от одного дискретного полулабильного состояния к другому [1]. Ранее нами было найдено, что фотолиз производных цимантрена, содержащих в боковом заместителе n- и p-донорные группы, приводит к созданию фотохромных систем за счет фотоиндуцируемого лигандного обмена. В этих системах происходит сильное изменение спектральных, оптических и электрохимических свойств [2].

С целью изучения влияния на электрохимические свойства цимантренового остатка введения второго металлоценового фрагмента и изменения этих свойств под действием УФ облучения нами были получены две серии производных цимантрена с двумя типами линкеров (рис. 1).

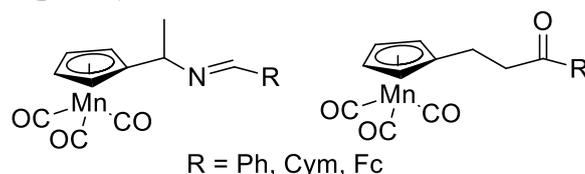


Рисунок 1. Цимантренилимины и цимантренилалкилкетоны

Изучение электрохимических свойств методом ЦВА показало, что в случае цимантренилалкилкетонов и цимантренилиминов одноэлектронное окисление марганца протекает при 1.2 В и практически не зависит от заместителя в боковой цепи. После облучения цимантренилхалконов был зафиксирован новый пик окисления при 0.25 В, который связан с отрывом электрона от атома марганца в новом дикарбонильном комплексе со связью Mn-ацетонитрилом. В случае цимантренилиминов после облучения положение первого пика окисления существенно изменяется при замене ферроценильного остатка на цимантренильный, что связано, по-видимому, с образованием хелатного комплекса со связью Mn-N. Образование комплексов подтверждено методами ИК и УФ-вид спектроскопии.

Благодарность

Работа выполнена в рамках Государственного задания №075-00697-22-00 Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Ссылки

1. Y. Hai, H. Ye, Z. Li, H. Zou, H. Lu, L. You, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 20368–20376.
2. E. S. Kelbysheva, M. G. Ezernitskaya, T. V. Strelkova, Y. A. Borisov, L. N. Telegina, *ChemistrySelect*, **2021**, *6*, 9861-9866.

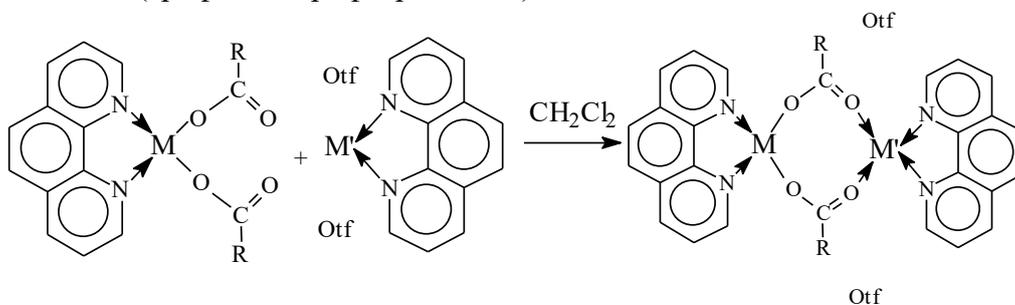
МЕТОДЫ НАПРАВЛЕННОГО СИНТЕЗА ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАРБОКСИЛАТ-МОСТИКОВЫХ КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Уварова М.А., Луценко И.А., Нефедов С.Е., Еременко И.Л.

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

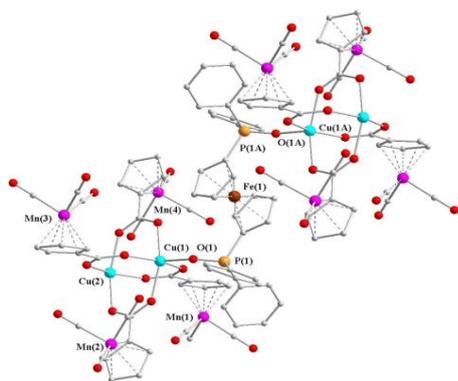
E-mail: yak_marin@mail.ru

Поиск синтетических подходов к получению гетерометаллических соединений, продолжает оставаться актуальной задачей современной координационной химии. Комбинирование фрагментов с различной природой металлоцентров позволяет создавать материалы, обладающие уникальными физико-химическими свойствами. Существует несколько методов сборки гетерометаллических комплексов. Карбоксилат-мостиковые гетерометаллические комплексы образуются при взаимодействии моноядерных молекул $\text{PhenM}(\text{OOCR})_2$ с солями гетерометаллов, содержащих анионы сильных кислот (трифлаты, трифторацетаты):



По данной методике при использовании в качестве исходного комплекса фенантролин-трифлата палладия с $\text{PhenM}(\text{OOCR})_2$ ($M = \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Co}, \text{Ni}$, $R = \text{But}, \text{Me}$) формируются гетерометаллические комплексы с металлоостовами Pd-Cu, Pd-Zn, Pd-Co, Pd-Ni. По аналогичной схеме также получены четырехъядерные гетерометаллические комплексы $[\text{Phen}_2\text{Zn}_2\text{Eu}_2(\mu\text{-OOCBut})_8](\text{Otf})_2$, $[\text{Phen}_2\text{Zn}_2\text{Gd}_2(\mu\text{-Fur})_8(\text{OOC}\text{CF}_3)_2]$.

Другой подход к комбинированию двух и более различных металлов в комплексах



заключается в использовании металлсодержащих лигандов и карбоксилатов (циментрен-, ферроцен-хромоцен-карбоксилатов). Так при взаимодействии цимантрен-карбоксилатов 3d металлов с фосфорил-замещенным ферроценом образуются координационные полимеры с металлокаркасом $\text{Mn}(\text{II})\text{Fe}(\text{II})\text{M}(\text{II})$, $M = \text{Cu}$ (Рис. 1), Zn, Co, Ni.

На основании данных подходов получено более 100 гетерометаллических би- и полиядерных карбоксилат-мостиковых комплексов.

Рисунок 1. Строение КП с металлоостовом $\text{Mn}(\text{II})\text{Fe}(\text{II})\text{Cu}(\text{II})$

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (Грант 22-13-00175).

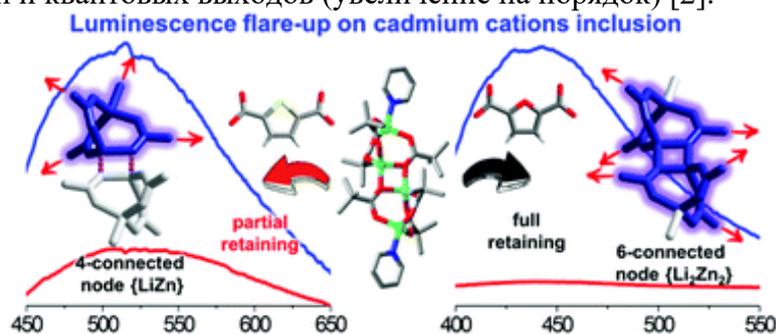
ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИЕ КАРКАСЫ НА ОСНОВЕ ТИОФЕН- И ФУРАНДИКАРБОКСИЛАТНЫХ ЛИГАНДОВ

Федин В.П., Сапьяник А.А., Коваленко К.А., Самсоненко Д.Г.

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева, 3, 630090
E-mail: cluster@niic.nsc.ru

Люминесцентные металл-органические каркасы с их кристаллической природой, структурным разнообразием, постоянной пористостью, а также регулируемой функциональностью выделяются как уникальный тип датчиков по сравнению с другими традиционными люминесцентными материалами [1].

Три новых гетерометаллических металл-органических координационных полимеров (МОКП) с 2,5-тиофендикарбоксилатными и 2,5-фурандикарбоксилатными лигандами $(\text{H}_2\text{NMe}_2)[\text{LiZn}(\text{dmf})(\text{tdc})_2]\cdot\text{DMF}\cdot\text{H}_2\text{O}$, $[\{\text{LiZn}\}_2\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{dmf})_6(\text{tdc})_6]\cdot 6\text{DMF}\cdot\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{dmf})_2(\text{fdc})_3]\cdot 2\text{DMF}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ были получены в условиях сольвотермального синтеза из предварительно синтезированного молекулярного пивалатного комплекса $[\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{py})_2(\text{piv})_6]$. Строение этих МОКП определено методом рентгеноструктурного анализа монокристаллов. В своей работе мы показали важность точного выбора условий синтеза и геометрии лиганда для полного сохранения гетерометаллического тетраядерного блока в структуре полученных МОКП. Различие в значениях углов между карбоксильными группами в фуран- и тиюфендикарбоксилатных линкерах существенно влияет на возможность сохранения гетерометаллического фрагмента исходного комплекса. Активированный каркас $[\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{dmf})_2(\text{fdc})_3]$ демонстрирует перманентную пористость с рассчитанным значением площади поверхности по БЭТ, равным $287 \text{ м}^2/\text{г}$. Электронейтральные каркасы способны сорбировать ионы тяжелых металлов Pb^{2+} , Hg^{2+} и Cd^{2+} из раствора, при этом наблюдается сильное изменение интенсивности люминесценции и квантовых выходов (увеличение на порядок) [2].



Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (номер гранта 19-73-20087).

Ссылки

[1] Агафонов М.А., Александров Е.В., Артюхова Н.А. и др., *Журн. Структур. Химии*, **2022**, 63, 535.

[1] Sapianik A.A., Barsukova M.O., Kovalenko K.A., Samsonenko D.G., Fedin V.P., *Dalton Transactions*, **2021**, 50, 2807.

СОЛИ С АНИОН-РАДИКАЛОМ ДИФУРАЗАНОПИРАЗИНА

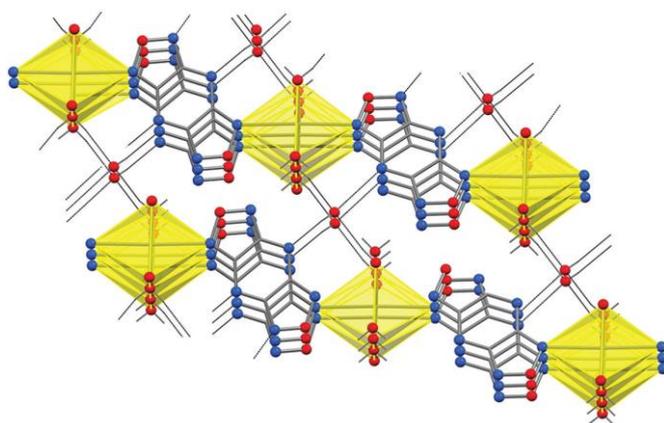
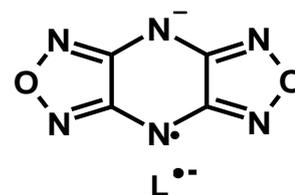
Фокин С.В.¹, Овчаренко В.И.^{1,2}, Романенко Г.В.¹, Богомяков А.С.¹, Шереметев А.Б.²,
Егоров М.П.²

¹ Международного томографического центра СО РАН, 630090, г. Новосибирск

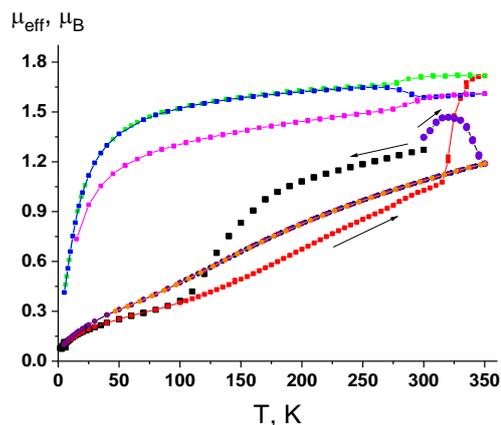
² Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, 119991, г. Москва

E-mail: fokin@tomo.nsc.ru

Синтезировано новое семейство стабильных парамагнитных органических солей $ML^*(H_2O)_n$ ($M = Li, Na, K, Rb, Cs, NH_4, NBu_4$; L^* – анион-радикал 4*H*,8*H* бис(1,2,5 оксадиазоло)[3,4-*b*:3',4'-*e*]пиразина). Рентгеноструктурный анализ показал, что ионы щелочных металлов и связанные с ними молекулы воды располагаются между стопками дифуразанопиразинов, формируя каркас (Рис. 1*a*). Соль $NaL^*(H_2O)_3$ ниже 4К переходит в ферромагнитно упорядоченное состояние, что является первым примером органического магнетика в классе соединений, производных дифуразанопиразина. Для $CsL^*(H_2O)_2$ зарегистрированы необычные магнитные свойства, обусловленные сложным переходом метастабильной фазы в стабильную через несколько циклов охлаждения-нагрева (Рис. 1*b*).



a



b

Рисунок 1. Фрагмент структуры $NaL^*(H_2O)_3$ (*a*); температурные зависимости эффективного магнитного момента $\mu_{\text{эфф}}$ для $Cs(L^*)(H_2O)_2$ (*b*)

Благодарность

Работа выполнена в рамках гранта Министерства науки и высшего образования РФ (соглашение с ИОХ РАН 075-15-2020-803).

ВЛИЯНИЕ ВНЕШЕСФЕРНОГО ПРОТИВОИОНА НА СПИНОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В КАТЕХОЛАТНЫХ КОМПЛЕКСАХ ЖЕЛЕЗА(III)

Чегерев М.Г.¹, Стариков А.Г.¹, Демидов О.П.², Васильев П.Н.³, Ефимов Н.Н.³,
Кубрин С.П.⁴, Пискунов А.В.⁵, Шаповалова С.О.⁶, Гуда А.А.⁶

¹ НИИ Физической и органической химии ЮФУ, Ростов-на-Дону, пр. Стачки, 194/2

² Северо-Кавказский федеральный университет, Ставрополь, ул. Пушкина, 1

³ ИОНХ им. Курнакова РАН, Москва, Ленинский пр. 31

⁴ Институт физики ЮФУ, Ростов-на-Дону, пр. Стачки, 194

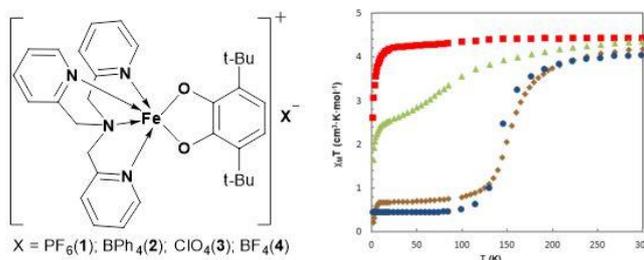
⁵ Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Нижний Новгород, ул. Троицкая 49

⁶ Международный исследовательский институт интеллектуальных материалов ЮФУ, Ростов-на-Дону, ул. Сладкова, 178/24

E-mail: mchegerev@sfedu.ru, chemax@iomc.ras.ru

Комплексы металлов с редокс-активными лигандами привлекают значительное внимание ученых в течение последних 40 лет. Это обусловлено уникальной способностью подобного рода лигандов обратимо изменять свою степень окисления находясь в координационной сфере металлоцентра. Одним из перспективных направлений химии является использование комплексов с парамагнитными лигандами для направленного конструирования полиспиновых систем – строительных блоков молекулярных магнитов.

В представленной работе получена серия ионных катехолатных комплексов железа(III), содержащих замещенный 3,6-ди-*трет*-бутилкateхoлатный лиганд и тетраденатный трис(2-пиридилметил)амин. Варьирование внешнесферного противоиона (PF₆, BPh₄, ClO₄, BF₄) сопровождается изменением магнитного поведения рассматриваемых соединений. Для всех комплексов характерно протекание термически индуцированного спин-кроссовера с различной степенью завершенности, что было подтверждено комплексным исследованием (ЭПР, магнитная восприимчивость, Мессбауэровская спектроскопия, XAS, DFT) выделенных соединений. В комплексе с BF₄ анионом, наряду с феноменом спин-кроссовера, обнаружен валентно-таутомерный переход, сопровождающийся образованием hs-Fe^{II}-SQ редокс-изомера.



Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Государственное задание в сфере научной деятельности, проект № 0852-2020-0031).

ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КАРБОКСИЛАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ВИСМУТА (III): СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ

Шаповалов С.С.¹, Скабицкий И.В.¹, Тихонова О.Г.¹

¹ *Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
г. Москва, Ленинский пр., 31
E-mail: schss@yandex.ru*

На основе пивалата висмута (III) [1] был получен ряд гетерометаллических комплексов никеля и кобальта.

В результате взаимодействия пивалата висмута (III) и пивалата никеля (II) (рис.1) был получен шестиядерный гетерометаллический комплекс $Ni_4Bi_2(\mu_4-O)_2(\mu_2-OPiv)_6(\mu_3-OPiv)_4(PivOH)_2$, в котором два атома висмута находятся в окружении искаженной тетрагональной пирамиды, а атомы никеля – октаэдрическом окружении.

Взаимодействие $Ni_4Bi_2(\mu_4-O)_2(\mu_2-OPiv)_6(\mu_3-OPiv)_4(PivOH)_2$ с предшественником N-гетероциклического карбена 1,3-диметилимидазол-3-карбоксилатом (Me_2ImCO_2) приводит к образованию моноядерного комплекса никеля (II) $Ni(Me_2Im)_2(OPiv)_2$ (цис-изомер) с двумя координированными карбеновыми лигандами.

В результате реакции пивалата висмута (III) с пивалатом кобальта (II) был выделен шестиядерный комплекс $Co_4Bi_2(\mu-O)_2(\mu_2-OPiv)_4(\mu_3-OPiv)_4 \cdot 2THF$. В структуре комплекса одна половина атомов кобальта находится в тетраэдрическом окружении, а другая – в октаэдрическом окружении. Лиганды, окражающие атом висмута, образуют геометрию искаженной пентагональной пирамиды.



Рисунок 1. Синтез комплекса на основе пивалатов висмута (III) и никеля (II).

Ссылки

[1] Blicke, F. F., Oakdale, U. O., Smith, F. D., *J. Am. Chem. Soc.*, **1931**, 53(3), 1025-1029

ТРАНС-ЭФФЕКТ В ПОЛИЯДЕРНЫХ КАРБОКСИЛАТНЫХ КОМПЛЕКСАХ ПАЛЛАДИЯ С МАЛЫМИ МОЛЕКУЛАМИ

Шишилов О.Н.¹, Ахмадуллина Н.С.², Конькова Е.С.¹, Флид В.Р.¹

¹ МИРЭА – Российский технологический университет, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, Москва, пр. Вернадского 86

² Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва, Ленинский пр. 49
E-mail: oshishilov@gmail.com, oleg.shishilov@yandex.ru

Закономерность *транс*-эффекта (*транс*-влияния) лигандов является одной из ключевых в химии координационных соединений. Её чёткая формулировка была дана в 1952 г., и за прошедшие 70 лет в результате трудов многих исследователей был построен ряд *транс*-влияния примерно полутора десятков лигандов и предложен ряд подходов к объяснению природы этого влияния [1]. В то же время, несмотря на всю предсказательную силу для моноядерных комплексов, концепция *транс*-эффекта остаётся неразработанной для полиядерных соединений и кластеров переходных металлов. Нами впервые описан *транс*-эффект некоторых лигандов в полиядерных карбоксилатных комплексах палладия с малыми молекулами – CO и NO (рис. 1).

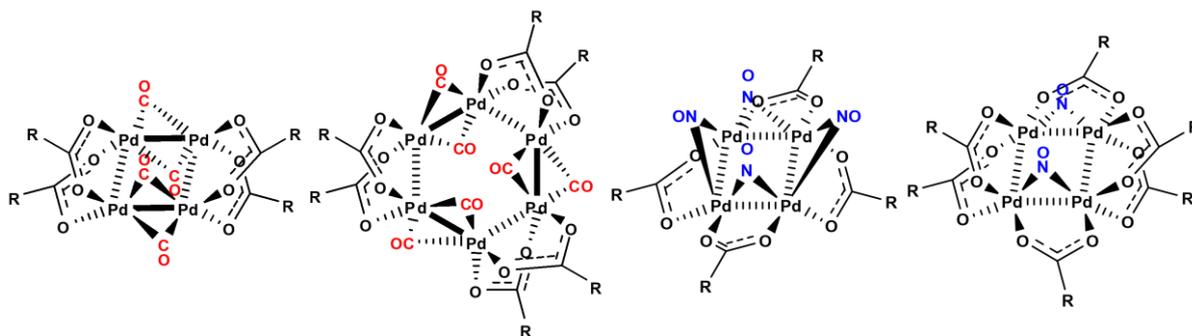


Рисунок 1. Структура некоторых типичных карбоксилатных комплексов палладия с CO и NO.

В результате анализа структурных и спектральных характеристик, а также электронного строения ряда соединений ($\text{Pd}_n(\mu\text{-CO})_n(\mu\text{-RCO}_2)_n$, $\text{Pd}_4(\mu\text{-NO})_{2+x}(\text{RCO}_2)_{6-x}$ и их производных) были определены некоторые закономерности, описывающих *транс*-эффект мостиковых RCOO^- , CO и NO-лигандов в полиядерных комплексах палладия. Эти закономерности могут быть сформулированы следующим образом:

1. *Транс*-эффект карбоксилат-анионов превосходит таковой для CO- и NO-лигандов.
2. *Транс*-эффект карбоксилат-анионов в заметной мере определяется электронными свойствами заместителей в них.
3. *Транс*-эффект карбоксилат-анионов ослабевает в присутствии CO- и NO-лигандов.

Ссылки

- [1] B.J. Coe, S. Glenwright, *Coord. Chem. Rev.*, **2000**, 203, № 1, С. 5.
- [2] O.N. Shishilov, R.E. Podobedov, Ya.N. Rezinkova et al., *Dalton Trans.*, **2013**, 42, P. 1338.
- [3] O.N. Shishilov, N.S. Akhmadullina, Ya.N. Rezinkova et al., *Dalton Trans.*, **2013**, 42, P. 3712.
- [3] O.N. Shishilov, P.V. Ankudinova, E.V. Nikitenko et al., *J. Organomet. Chem.*, **2014**, 767, P. 112.
- [3] О.Н. Шишилов, Н.С. Ахмадуллина, В.Р. Флид, *Изв. Акад. Наук, сер. Хим.*, **2020**, 69, № 2, С. 229.

ВЛИЯНИЕ НЕКОВАЛЕНТНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ НА СТРУКТУРУ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ПЕНТА- И ТЕТРАФТОРБЕНЗОАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ Cd(II) И Ln(III)

Шмелев М.А.¹, Воронина Ю.К.¹, Сидоров А.А.¹, Еременко И.Л.¹

¹ *Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, 119991
Ленинский проспект, 31
E-mail: shmelevma@yandex.ru*

Развитие новых методик дизайна комплексов для создания соединений с заданным набором свойств, которые способны служить компонентами для различного рода материалов (объемных композитов, пленок, покрытий и др.), является объектом многих современных исследований. Использование пента- и тетрафторбензойных кислот совместно с различными ароматическими N-донорными лигандами позволяет за счет управления нековалентными взаимодействиями направленно влиять как на строение комплексов металлов, так и на их свойства [1]. В случае пентафторбензоатных Cd-Ln (Ln(III) = Eu, Tb, Gd, Dy) комплексов с 1,10-фенантролином (phen) обнаружено значительное влияние температуры кристаллизации на состав и строение образующихся продуктов. Впервые было зафиксировано, что кристаллизация из идентичных растворов при комнатной температуре приводила к формированию полимера $\{Cd_2Ln_2(phen)_2(C_6F_5COO)_{10}\}_n(1)$, а кристаллизация при 75°C – молекулярного комплекса $[Cd_2Tb_2(phen)_2(C_6F_5COO)_{10}](2)$ [1].

Сочетание пентафторбензоатных анионов с анионами других ароматических монокарбоновых кислот позволило нам получить несколько примеров гетероанионных карбоксилатных комплексов нового типа. Подобные попытки в химии комплексов с ароматическими монокарбоновыми кислотами ранее не предпринимались, хотя отдельные примеры смешанокарбоксилатных соединений с анионами алифатических монокарбоновых кислот или дикарбоновых кислот известны. Получены гетероанионные комплексы $[Ln_2(phen)_2(C_6H_5COO)_2(C_6F_5COO)_4]$ (3, Ln(III) = Eu, Tb, Er) и $[Cd_2Eu_2(phen)_2(C_6H_5COO)_2(C_6F_5COO)_4](4)$. При этом определяющим структурообразующим фактором в синтезированных соединениях 1-4 является стабилизация молекул за счет ряда нековалентных взаимодействий между пентафторфенильными и фенильными заместителями (π - π , C-F- π , C-H-F, F- π и другие).

Комплексы (Ln(III) = Eu, Tb) демонстрируют яркую металл-центрированную люминесценцию в видимой области спектра. Выявлено, что для полимерного соединения 1(Tb) и молекулярного значения квантовых выходов люминесценции (квантовый выход составляет 63% для 1(Tb), 33% для 2 и 45% для 3). Как показали исследования гетероанионных комплексов 3, значения квантовых выходов и эффективности люминесценции при внедрении второго типа аниона возрастают в 1,5-2 раза по сравнению с гомоанионным аналогом и достигают 79% и 92% соответственно.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда, грант № 22-73-10192

Ссылки

[1] Shmelev M.A., Kiskin M.A., Voronina J.K., Sidorov A.A et al, *Materials*, **2020**, 13(24), 5689

НОВЫЕ СОЕДИНЕНИЯ НА ОСНОВЕ ТЕТРАЭДРИЧЕСКОГО КЛАСТЕРА $\{Re_4S_4\}$

Яровой С.С., Наумов Н.Г., Сухих Т.С.

Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН,
Новосибирск, 630090, пр-т Лаврентьева, 3
E-mail: spartakyarovoy@gmail.com

Халькогалогениды рения изучаются давно и подробно исследованы. В литературе известны как мооядерные соединения, так и представительный ряд соединений на основе Re_2 , Re_3 , Re_4 и Re_6 металлокластеров. При высоких температурах ($>300^\circ C$) как правило реализуются тетраэдрические и октаэдрические кластеры.

При исследовании системы $Re-S-Te-Br$ в интервале $350 - 550^\circ C$ нами был получен ряд новых халькобромидов на основе тетраэдрического металлокластера $\{Re_4S_4\}$ общего состава $\{Re_4S_4\}Br_8(TeBr_2)_n$ ($n = 0, 3, 4$). Соединение $\{Re_4S_4\}Br_8(TeBr_2)_4$ (**1**) - молекулярный комплекс, в котором атомы рения в ядре $\{Re_4S_4\}$ координированы двумя атомами брома и лигандом $TeBr_2$. Это соединение изоструктурно уже известным $\{Re_4Q_4\}Cl_8(TeCl_2)_4$. [1] Соединение $[(\{Re_4S_4\}(TeBr_2)_3Br_6)_2(\mu-Br)_{2/2}]$ (**2**) представляет собой димер, в котором ядра $\{Re_4S_4\}$ связаны через два $\mu-Br$ мостика. Тиобромид $\{Re_4S_4\}Br_8$ (**3**) представляет собой предельный случай «конденсации» кластеров Re_4S_4 в бесконечные слои (Рис. 1).

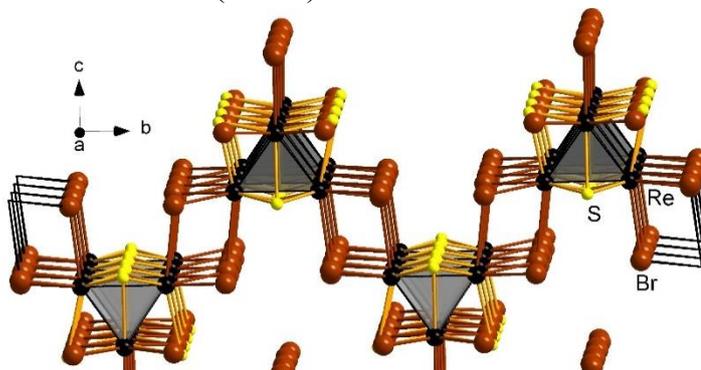


Рис. 1 Структура слоя в соединении $\{Re_4S_4\}Br_8$ (**1**)

Термическое разложение соединений **1**, **2** приводит к образованию полимерного соединения $\{Re_4S_4\}Br_8$ (**1**).

Образование соединений **1 – 3** в избытке брома определяется двумя факторами: температурой синтеза и соотношением $Re_4S_4 / TeBr_2$. В работе определены границы существования **1 – 3**.

Благодарность

Авторы благодарят грант РФФ № 22-23-00626 за финансовую поддержку.

Ссылки

[1] Lang, E. S.; Abram, U.; Stahle, J.. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 251-253.

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ (МОЛОДЕЖКА)

МЕТАЛЛО-СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ ПИРИДИНОВЫХ ПИЛЛАР[5]АРЕНОВ И КАТИОНОВ Cu(II) и Pd(II)

Александрова Ю.И., Назмутдинова В.А., Шурпик Д.Н., Стойков И.И.

*Казанский (Приволжский) федеральный университет,
Химический институт им. А.М. Бутлерова, Казань, ул. Кремлёвская, д. 29/1.
E-mail: a.julia.1996@mail.ru*

В настоящее время в качестве новых материалов различного назначения, а именно защитных покрытий, сенсорных плёнок, разнообразных чипов, применяют металлоорганические полимеры на основе полифункциональных макроциклических платформ. Наличие металла в структуре материала может позволить получать наноматериалы с заранее заданными свойствами за счет появления различных физико-химических свойств (окислительно-восстановительных, фотофизических, магнитных и т.д.), а также формирования сложной пространственной координации и организации структуры.

В данной работе впервые были получены перзамещённые пиллар[5]арены, содержащие амидопиридиновые фрагменты, которые выступали в качестве макроциклических лигандов для образования металло-супрамолекулярных полимеров в присутствии ионов Cu²⁺, Pd²⁺. Структура и состав всех синтезированных макроциклов были подтверждены методами: спектроскопии ЯМР ¹H, ¹³C, ИК спектроскопии, МАЛДИ-ТОФ масс-спектрометрии и элементным анализом.

Методом электронной спектроскопии поглощения было установлено взаимодействие пиллар[5]арена **1**, содержащего 4-амидопиридиновый фрагмент, с катионами Cu²⁺ и Pd²⁺ в метаноле с константами ассоциации комплексов K_{2:1}(1/Pd²⁺)=9827072 М⁻¹, K_{2:1}(1/Cu²⁺)=1133170 М⁻¹. При увеличении концентрации смеси 1/Cu²⁺ и 1/Pd²⁺ (2:1) до 10⁻² М формировались гели металло-супрамолекулярных координационных полимеров.

Морфология гелевой матрицы представляет собой плотную 3D-сеть нановолокон с диаметром нити около 20 нм в случае системы 1/Cu²⁺ и 30 нм - 1/Pd²⁺. С помощью золь-гель процесса супрамолекулярные гели были переведены в аморфные порошки. Сохранение упорядоченной структуры твёрдых металло-супрамолекулярных координационных полимеров 1/Cu²⁺ и 1/Pd²⁺ было подтверждено методами СЭМ, РФЭС, методом элементного картирования, ЭПР. Полученные структуры 1/Cu²⁺ и 1/Pd²⁺ проявили себя в качестве компонентов электрохимических сенсоров обнаружения и сорбентов нитрофенольных производных. Эффективность извлечения составила 44-46%. Таким образом, получение лигандов на основе новых перзамещённых амидопиридиновых производных пиллар[5]аренов, способных к сборке металло-супрамолекулярных координационных полимеров с катионами Cu²⁺, Pd²⁺ открывают перспективы разработки эффективных сорбентов и электрохимических сенсоров обнаружения нитрофенольных загрязнителей.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 20-73-00161.

АНТИПРОЛИФЕРАТИВНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ РУТЕНИЯ И ПЛАТИНЫ С ЛИГАНДАМИ НА ОСНОВЕ ДИБУФЕЛОНА

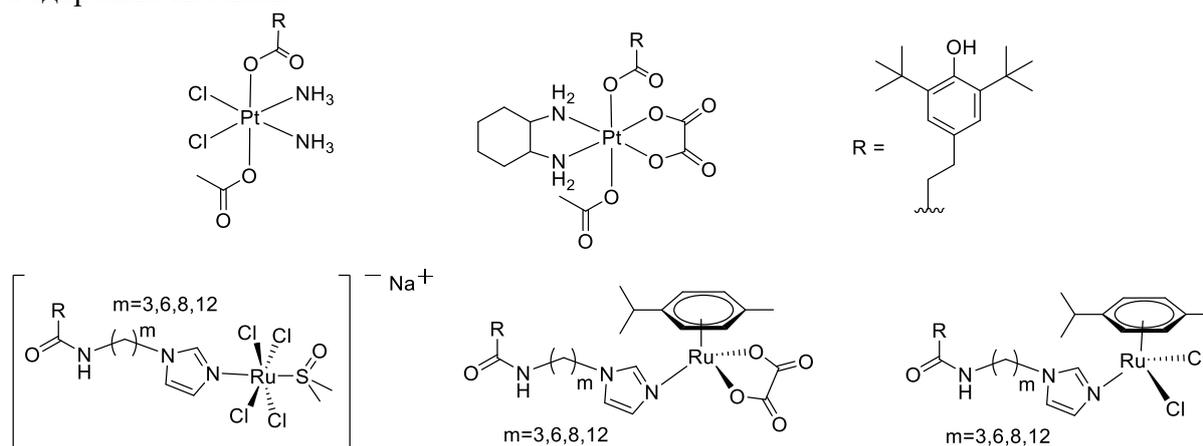
Антонец А.А., Ворошилкина К.М., Мазур Д.М., Милаева Е.Р., Назаров А.А.

¹ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет,
Москва, Ленинские горы 1, стр. 3

E-mail: antonets.anastasia.a@gmail.com

Комплексы платины широко используются в клинической практике в качестве противоопухолевых агентов, однако их применение ограничено высокой неспецифичностью и токсичностью данных соединений. Для понижения общей токсичности возможно использование различных подходов дизайна, например, варьирование лигандного окружения, степени окисления центрального атома металла или переход к другому менее токсичному металлу, а также комбинация данных подходов.

В представленной работе были получены соединения Ru(II) и Ru(III), а также пролекарства Pt(IV) с пространственно-затрудненным фенолом - лекарственным препаратом Дибуфелоном - в качестве лиганда. Введение данного антиоксидантного фрагмента может обеспечить снижение токсичного действия соединений по отношению к здоровым клеткам.



Полученные соединения полностью охарактеризованы с использованием методов ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрии и элементного анализа.

Была изучена антипролиферативная активность соединений *in vitro* с использованием МТТ-теста на клеточных линиях A549, MCF7, HCT116 и WI38. Комплексы платины продемонстрировали активность, превышающую активность соединения сравнения цисплатина. Для соединений рутения полученные значения концентраций полуингибирования (IC_{50}) лежат в диапазоне микромолярных концентраций.

Исследование антиоксидантной активности соединений рутения с использованием тестов DPPH и CUPRAC показало, что соединения являются перспективными антиоксидантами.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 19-53-26002).

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ИЗУЧЕНИЕ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ СВОЙСТВ ПРОИЗВОДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ 14Й ГРУППЫ В НИЗКИХ СТЕПЕНЯХ ОКИСЛЕНИЯ С *o*-АМИДОФЕНОЛЯТНЫМИ РЕДОКС-АКТИВНЫМИ ЛИГАНДАМИ

Арсеньева К.В.¹, Климашевская А.В.¹, Пискунов А.В.¹

¹ Институт металлоорганической химии им. Г. А. Разуваева РАН,
Нижний Новгород, Тропинина, 49
E-mail: kselenia22@gmail.com

Редокс-активные лиганды, такие как *o*-аминофенолы, могут выступать в качестве источников электронов, как для реакций формирования, так и для реакций разрыва связи. Они способны поддерживать многоэлектронные изменения, что позволяет ускорить реакции с переносом группы или атома. Кроме этого, лиганды подобного типа обеспечивают термодинамическую и кинетическую стабилизацию атомов 14й группы в их двухвалентных частицах. Сочетание в комплексном соединении редокс-активного лиганда и элемента 14й группы в низкой степени окисления, обуславливает их многогранную реакционную способность. В этой работе мы представляем синтез комплексов Ge^{II}, Sn^{II} и Pb^{II} на основе редокс-активных би- и полидентатных 4,6-ди-трет-бутил-N(R)-*o*-амидофенолятных лигандов, а так же их химические превращения в кислотно-основных и окислительно-восстановительных реакциях.

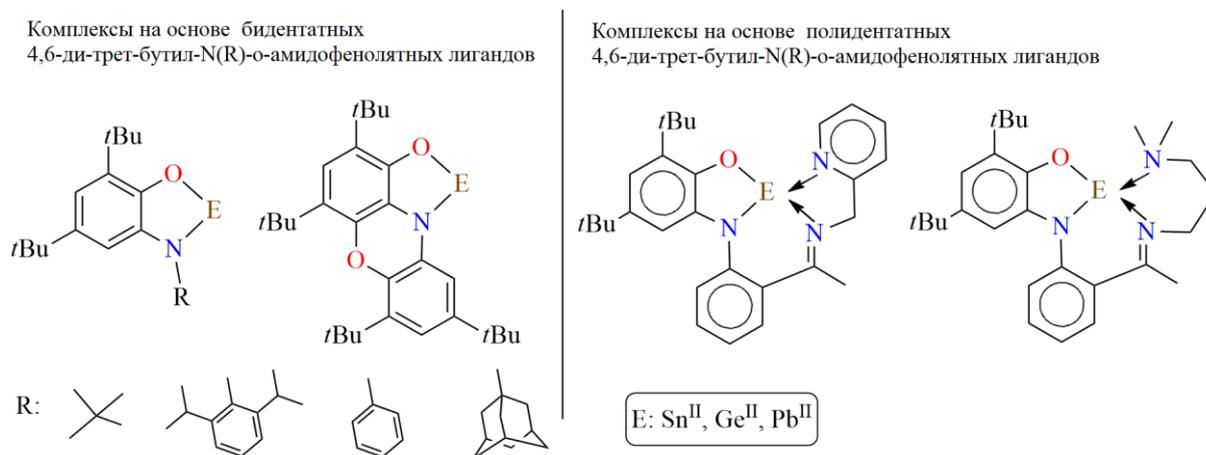


Рисунок 1.

Повышенный интерес к изучению соединений Ge^{II}, Sn^{II} и Pb^{II} определяется не только процессами комплексообразования и теории природы связи, но еще и их способностью проявлять каталитическую активность в реакциях циклоприсоединения, цианосилилирования и гидроэлементирования карбонильных соединений.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам президента для государственной поддержки молодых российских ученых и по государственной поддержке ведущих научных школ. Проект № НШ-403.2022.1.3

ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ ДИОКСИДА ТИТАНА, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ОКТАЭДРИЧЕСКИМ КЛАСТЕРНЫМ КОМПЛЕКСОМ МОЛИБДЕНА

Бардин В.А., Воротникова Н.А., Шестопапов М.А.

*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, г. Новосибирск,
ул. ак. Лаврентьева, 3.
E-mail: bardin@niic.nsc.ru*

Диоксид титана является хорошо изученным соединением, обладающим фотокаталитическими свойствами, которые позволяют использовать его в различных системах по разложению органических загрязняющих молекул. Однако, из-за его электронного строения, TiO_2 имеет узкое поглощение излучения в ультрафиолетовой области спектра, что несколько ограничивает применение в чистом виде. Для улучшения фотофизических характеристик катализатора, поверхность материала модифицируют различными атомами или молекулами, обладающими широким спектром поглощения излучения либо дополнительными окислительно-восстановительными способностями [1]. В качестве такой модификационной молекулы нашей группой предложены октаэдрические кластерные комплексы молибдена. Данные соединения обладают широкой областью поглощения излучения (200-600 нм), фотосенсибилизационными и люминесцентными свойствами [2], что делает их перспективными допантами для получения материалов с фотоактивными свойствами с возможными синергетическими эффектами.

В данной работе были получены наночастицы диоксида титана в кристаллической форме анатаза по известной методике [3]. Модификация частиц проводилась при ультразвуковом диспергировании TiO_2 в ацетоновом растворе кластерного комплекса $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{NO}_3)_6]$ с разной концентрацией последнего. Все полученные материалы были исследованы с помощью таких методов как РФА, РФЭС, ПЭМ, ЭДРС. Фотокаталитические свойства были изучены на примере разложения модельной органической молекулы-красителя бромфенолового синего под действием ультрафиолетового (365 нм), белого (400+ нм) и солнечного света. Также по данным, полученным с помощью РФЭС и спектроскопии диффузного отражения были предположены положения валентных зон и зон проводимости для материалов, что позволило предложить механизм фотокатализа для полученных материалов.

Благодарность

Работа была выполнена при поддержке гранта РФФИ №20-53-26008

Ссылки

- [1] X. Chen, S. S. Mao, *Chem. Rev.*, **2007**, *107* (7), 2891-2959.
- [2] A. Beltrán, M. Mikhailov, M.N Sokolov., V. Pérez-Laguna, A. Rezusta, M.J. Revillo, F. Galindo, *J. Mater. Chem. B*, **2016**, *4* (36), 5975-5979.
- [3] A.M. Ruiz, G. Sakai, A. Cornet, K. Shimano, J.R. Morante, N. Yamazoe, *Sens. Actuators B Chem.*, **2004**, *103* (1-2), 312-317.

НОВЫЕ БИОАКТИВНЫЕ КОМПЛЕКСЫ Cu(II) и Zn(II) С ИМИНОВЫМИ ПРОИЗВОДНЫМИ 4-АМИНО-1,2,4-ТРИАЗОЛА

Бовкунова А.А.¹, Шмелев М.А.¹, Кононенко К.Н.², Зубенко А.А.², Бажина Е.С.¹,
Кискин М.А.¹, Еременко И.Л.¹

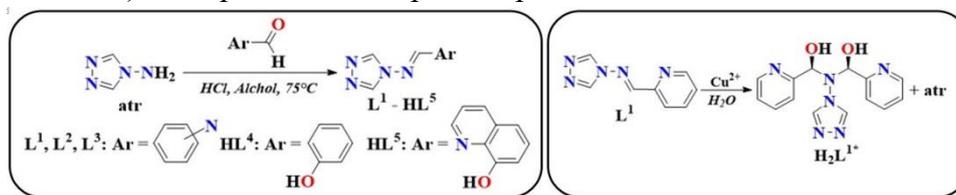
¹ Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
г. Москва, Ленинский проспект, д. 31

² Северо-Кавказский зональный научно-исследовательский ветеринарный институт,
г. Новочеркасск, Ростовское шоссе, д. 0

E-mail: bovkunovaanna@gmail.com

Интерес к исследованию триазолсодержащих органических соединений обусловлен их фармакологическими свойствами, в частности, антибактериальной и противогрибковой активностью [1, 2]. Преимуществами иминовых производных 4-амино-1,2,4-триазола является возможность управления их свойствами путем варьирования вводимых в молекулу фармакофорных фрагментов, а также вероятность снижения токсичности и улучшения биологической активности соединения за счет координации ионами жизненно важных 3d-металлов [3]. В настоящей работе разработаны подходы к синтезу комплексов Cu^{II} и Zn^{II} с различными иминовыми производными 4-амино-1,2,4-триазола (схема 1) и изучены их противомикробные свойства.

Показано, что реакция Cu^{II} с L¹ в водно-спиртовой среде приводит к трансформации лиганда (схема 2) и образованию 1D-координационного полимера {[Cu₃(L^{1*})(atr)₂(NO₃)₂(H₂O)₂](NO₃)₂·1.5H₂O}_n, а кристаллизация в системе DMSO-EtOH – к образованию комплекса {Cu(L¹)Cl₂}_n. Взаимодействием ацетатов Cu^{II} и Zn^{II} с L¹–L³ в MeCN получены 1D-координационные полимеры {[Cu₂(OAc)₄(L²)·2MeCN}_n, [Zn(OAc)₂(L²)_n и молекулярные комплексы [Zn₃(OAc)₆(L¹)₂], [Cu₂(OAc)₄(L³)₂·2MeCN. Из системы растворителей MeCN-DMSO выделены кристаллы соединений [Cu(L⁴)₂], [Zn(L⁴)₂]_n и [Zn(L⁵)₂(H₂O)₂], а из реакций ZnCl₂ с HL⁴ или HL⁵ в присутствии HCl – комплексы [ZnCl₂(HL)₂]. Полученные соединения продемонстрировали активность в отношении грамположительных (*E. faecium*, *S. aureus*) и грамотрицательных (*P. aeruginosa*, *E. coli*) бактерий, а также грибов рода *Candida* и *Penicillium*.



Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 22-73-10199).

Ссылки

- [1] M. Strzelecka, P. Świątek, *Pharmaceuticals*, **2021**, *14*, 224.
- [2] W.-N. Wu, Y.-M. Jiang, Q. Fei, H.-T. Du, M.-F. Yang, *J. Heterocyclic Chem.*, **2020**, *57*, 1379.
- [3] A.K. Renfrew, *Metallomics*, **2014**, *6*, 1324.

ЗАРЯДКОМПЕНСИРОВАННЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ НИДО-КАРБОРАНА В СИНТЕЗЕ КОМПЛЕКСОВ ЖЕЛЕЗА(II)

Богданова Е.В.^{1,2}, Стогний М.Ю.^{1,2}, Городецкая Н.А.^{1,2}, Сиваев И.Б.¹

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

² МИРЭА – Российский технологический университет, Институт тонких химических технологий им. Ломоносова, Москва
119571, Россия, г. Москва, Проспект Вернадского, д. 86
E-mail: bogdanovakatte@mail.ru

Бис(дикарболлидные) комплексы переходных металлов представляют собой металлокарбораны сэндвичевого типа с дикарболлидным дианионом $[1,2-C_2B_9H_{11}]^{2-}$ в качестве лиганда. Данные соединения могут использоваться при создании электронных устройств, катализаторов, в качестве агентов для извлечения ядерных отходов, а также, например, в медицине и радиодиагностике. Бис(дикарболлидный) комплекс железа(II) впервые был синтезирован в 1960-х годах [1], но химия данного комплекса и его производных до сих пор остается малоизученной. Это связано с тем, что такие комплексы являются малоустойчивыми и легко подвергаются окислению до соответствующих производных бис(дикарболлида) железа(III). В настоящей работе синтезирован ряд новых производных бис(дикарболлида) железа(II) на основе N- и O-замещенных зарядкомпенсированных соединений *нидо*-карборана. В качестве лигандов использовались *нидо*-карбораниламидины **1**(а-е) и оксониевые производные *нидо*-карборана **1**(f-i). Полученные соединения **2**(а-і) представляют собой нейтральные, симметричнозамещенные комплексы бис(дикарболлида) железа(II), устойчивые при длительном хранении на воздухе (Схема 1).

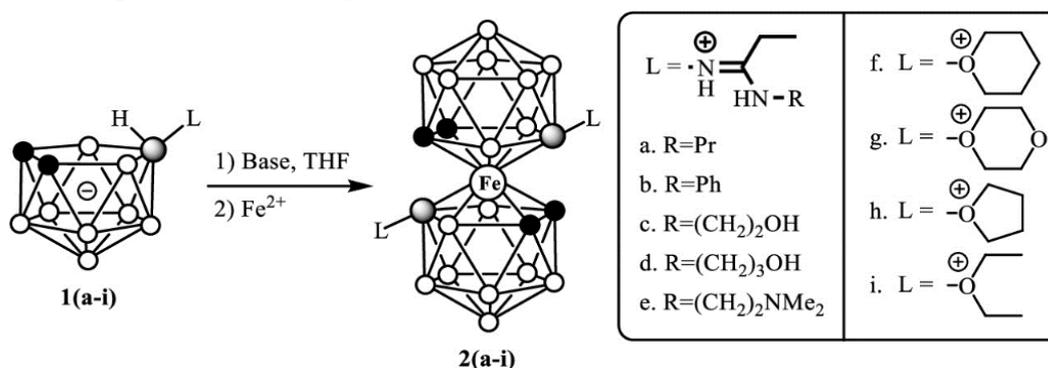


Схема 1. Получение производных бис(дикарболлида) железа(II)

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 21-73-10199.

Ссылки

[1] M. F. Hawthorne, D. C. Young, P. A. Wegner. Carbametallic boron hydride derivatives. I. Apparent analogs of ferrocene and ferricinium ion // J. Am. Chem. Soc. – 1965. – V. 87. – № 8. – P. 1818–1819.

ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ МЕДИ(I) С ПИРИДИЛТРИАЗОЛАМИ

Брага Е.В., Гусев А.Н., Шульгин В.Ф.¹

¹ Крымский Федеральный университет им. В.И. Вернадского,
г. Симферополь, проспект Вернадского, 4
E-mail: braga.yelena@ya.ru

Одним из ключевых направлений современного материаловедения является получение соединений люминесцентные свойства которых дают положительный отклик на изменение внешних воздействий. Координационные соединения меди (I), благодаря их превосходным люминесцентным свойствам (высокие квантовые выходы, термо-, вапо-, механохромизм, термически активированная замедленная флуоресценция), могут стать альтернативой материалам на основе металлов платиновой группы и редкоземельных элементов. Структурное разнообразие молекулярных и кристаллических структур меди (I) позволяет, меняя условия синтеза получать материалы, проявляющие люминесценцию в широкой области спектра и реагирующие на физические воздействия. Серия комплексов азол-Cu(I)-галогенид проявляющих интересные люминесцентные свойства была получена и охарактеризована методами ИК-спектроскопии, ТГА и ДСК, РСА, элементного анализа и DFT

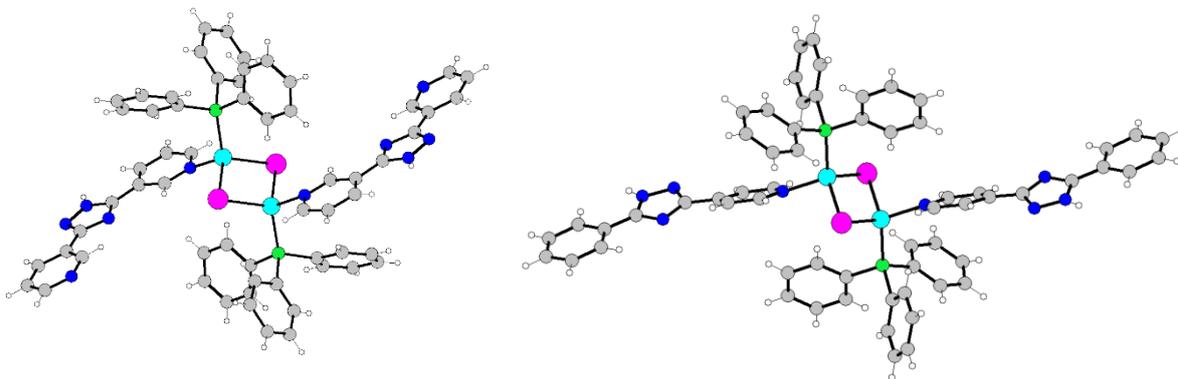


Рисунок 1. Молекулярная структура комплексов Cu(I) полученных в работе

Благодарность

Исследование выполнено в рамках реализации проекта РНФ 22-73-00043 «Молекулярный дизайн новых фотоактивных координационных соединений меди и марганца с пиридилтриазолами».

Ссылки

- [1] H. Tsujimoto, D.-G. Ha, G. Markopoulos, H. S. Chae, M. A. Baldo, T. M. Swager, J. Am. Chem. Soc. **2017**, 139, 4894–4900
- [2] Z. Yang, Z. Chi, Z. Mao, Y. Zhang, S. Liu, J. Zhao, M. P. Aldred, Z. Chi, Mater. Chem. Front. **2018**, 2, 861–890
- [3] R. Tan, S. Wang, H. Lan, S. Xiao, Current Organic Chemistry, **2017**, 21, 236 – 248

ИОДОВИСМУТАТЫ ПРЕДЕЛЬНЫХ ЦИКЛИЧЕСКИХ ДИАММИНОВ С ПОЛИЯДЕРНЫМИ АНИОНАМИ

Быков А.В.¹, Шестимерова Т.А.¹, Беспалов И.А.¹, Гончаренко В.Е.¹, Лысенко К.А.¹,
Шевельков А.В.¹

¹ *Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет,
Москва, Ленинские горы 1, стр. 3
E-mail: bykov.andrey.sw@gmail.com*

Иодидные комплексы висмута с органическими катионами рассматриваются как потенциальные нетоксичные и стабильные светопоглощающие материалы для перовскитной фотовольтаики. [1] Огромное разнообразие как дискретных анионов с ядерностью от 1 до 8, так и анионных подструктур гибридных иодовисмутатов полимерного строения достигается за счет сочленения элементарных строительных блоков – октаэдров BiI_6 различными способами. [2] Однако проблемой дизайна иодидных комплексов висмута, лимитирующей применение этих соединений в реальных устройствах, остается невозможность предсказать строение комплексного аниона в зависимости от выбора органического катиона и условий синтеза.

В настоящей работе детально исследовано влияние условий синтеза на состав и строение иодовисмутатов сильных азотистых оснований – гомопиперазиния (HpipeH_2^{2+}) и пиперазиния (PipeH_2^{2+}), образующих водородные связи $\text{N}\cdots\text{I}$ и выступающих в роли «структуронаправляющих агентов». Установлено, что при кристаллизации из водных растворов уменьшение стехиометрического соотношения органический катион/ BiI_3 и/или снижение концентрации водного раствора HI приводит к увеличению степени конденсации октаэдров BiI_6 в комплексных анионах: от моноядерных $[\text{BiI}_6]^{3-}$ до 1D-полимерных $\{\text{BiI}_4\}^-$. При эквимольных соотношения исходных реагентов каждый катион образует соединение с биядерным анионом $[\text{Bi}_2\text{I}_{10}]^{4-}$. Использование полииодида гомопиперазина (HpipeH_2)(I_3) при синтезе в ацетонитриле обеспечивает связывание характерных дискретных анионов $[\text{Bi}_2\text{I}_{10}]^{4-}$ мостиковыми молекулами I_2 в псевдоцепи $\{[\text{Bi}_2\text{I}_{10}](\text{I}_2)\}^{4-}$ за счет образования слабых связей $\text{I}\cdots\text{I}$, что приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны. Кроме того, уменьшение соотношения $\text{HpipeH}_2^{2+}/\text{BiI}_3$ в неводной среде позволяет формироваться дискретному гексаядерному аниону $[\text{Bi}_6\text{I}_{22}]^{4-}$.

Для всех полученных соединений исследована термическая устойчивость, получены и проанализированы спектры диффузного отражения, строение полииодидных фрагментов подтверждено КР-спектроскопией.

Благодарность

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант № 20-03-00280.

Ссылки

[1] Attique S. et al. *Advanced Science*. **2020**, 7, 1903143

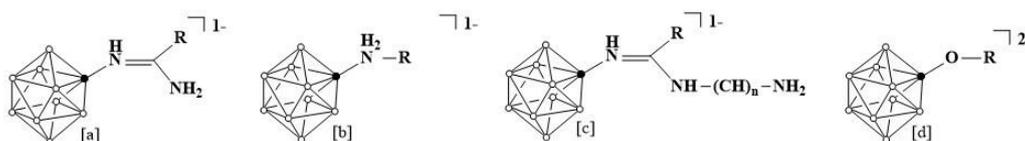
[2] Adonin S.A., Sokolov M.N., Fedin V.P. *Coordination Chemistry Reviews*. **2016**, 312, 1–21

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ДИЗАМЕЩЁННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ КЛОЗО-ДЕКАБОРАТНОГО АНИОНА С НУКЛЕОФИЛАМИ

Воинова В.В.¹, Жданов А.П.¹, Жижин К.Ю.¹

¹ Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
Москва, Ленинский проспект 31
E-mail: veravoinova@rx24.ru

Одной из актуальных задач современной химии бороводородных соединений является получение полифункциональных замещённых производных с функциональными группами различной природы – это позволяет в одной молекуле объединять векторные, диагностические и терапевтические функции. Однако получение таких сложных молекулярных ансамблей требует тщательной проработки методологии введения каждого из типов групп.



R = Me, Et, ^tBu, Ph, ⁿPr, ⁱPr

Рисунок 1. Разнообразие производных клозо-декаборатного аниона, способных участвовать в дальнейших процессах функционализации

Нитрильные и оксониевые производные клозо-декаборатного аниона являются удобными платформами для создания новых соединений. На основе нитрильных производных при взаимодействии с водным раствором аммиака и различными органическими аминами можно получать амидин-клозо-декабораты. Все перечисленные производные клозо-декаборатного аниона способны вступать во взаимодействие с $\text{PhI}(\text{OAc})_2$ с образованием новых соединений за счёт создания связи В–I. Процесс протекает в мягких условиях при комнатной температуре.

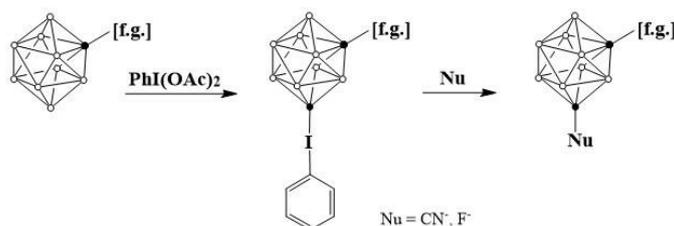


Рисунок 2. Общая схема синтеза.

Дальнейшая модификация на основе процессов нуклеофильного замещения *ипсо*-групп в полученных дизамещённых производных позволяет вводить ряд функциональных групп. Реакция протекает в довольно мягких условиях – 8 часов при температуре кипения растворителя (метанол, ацетонитрил) в инертной атмосфере с количественными выходами.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 21-13-00450).

ВОДОРАСТВОРИМЫЕ ОКТАЭДРИЧЕСКИЕ ХАЛЬКОГЕНИДНЫЕ КЛАСТЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ВОЛЬФРАМА

Гассан А.Д.^{1,2}, Иванов А.А.², Шестопапов М.А.²

¹ Новосибирский государственный университет, Новосибирск, ул. Пирогова, 1

² Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, пр. ак. Лаврентьева, 3

E-mail: alena@gassan.ru

Октаэдрические металлокластерные комплексы являются перспективными с точки зрения применения в качестве рентгеноконтрастных агентов, что было продемонстрировано *in vivo* и *in vitro* на примере кластеров рения с функциональными лигандами $[\text{Re}_6\text{Q}_8\text{L}_6]^n$ (Q = S, Se, L = $\text{Ph}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{COOH}$, $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_4\text{CONH}_2)(\text{C}_2\text{H}_4\text{COOH})_2$). Однако высокая стоимость при достаточно низком

объеме производства рения в сравнении с вольфрамом ограничивает потенциал применения данных соединений. В то же время химия октаэдрических халькогенидных кластерных комплексов вольфрама развита слабо, а единственным водорастворимым представителем данного класса является $[\text{W}_6\text{S}_8(\text{CN})_6]^{6-}$. В связи с чем появляется вопрос о получении и применении в описанной области кластерных комплексов вольфрама.

В данной работе предложен новый метод синтеза халькогенидных октаэдрических кластеров вольфрама и получены два соединения состава $[\text{W}_6\text{Q}_8(\text{Ph}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{COOH})_6]$ (Q = S, Se). Для данных комплексов проведена детальная характеристика различными физико-химическими методами анализа, включая РСА и ЯМР-спектроскопию на различных ядрах, и изучены окислительно-восстановительные свойства методом ЦВА. Показана возможность перехода в водорастворимую форму, состав и строение солей $\text{Na}_6[\text{W}_6\text{Q}_8(\text{Ph}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{COO})_6]$ подтвержден набором физико-химических методов, в том числе с помощью ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрии. Проведены исследования стабильности анионных форм в питательной среде и цитотоксичности на клеточной линии Нер-2 методом двойного окрашивания.

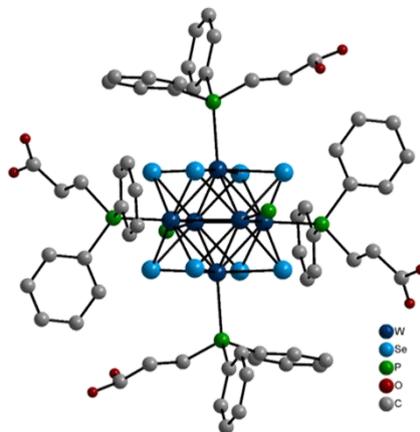


Рисунок 1. Кристаллическая структура комплексов $[\text{W}_6\text{Q}_8(\text{Ph}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{COOH})_6]$ (Q = S, Se).

Благодарность

Российский научный фонд (грант 19-73-20109)

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА МОНО- И БИЯДЕРНЫХ ФЕНИЛСОДЕРЖАЩИХ КАРБОКСИЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

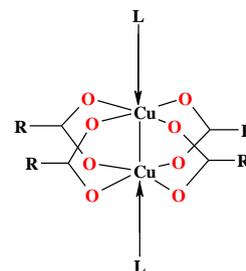
Берестова Т.В.¹, Гизатов Р.Р.¹, Абдуллина Д.Р.¹, Галимов М.Н.¹, Кузина Л.Г.¹,
Мустафин А.Г.^{1,2}

¹Бакирский государственный университет, г. Уфа, ул. Заки Валиди, 32

²Уфимский институт химии, г. Уфа, проспект Октября, 71

E-mail: berestovatv@gmail.com

Биядерные карбоксилаты металлов встречаются во многих природных объектах и находят широкое применение в различных областях человеческой деятельности. Являясь составной частью металлопротеинов и других биомолекул, такие соединения обеспечивают выполнение важнейших биохимических функций живых организмов и определяют специфику поведения многих ферментов и антител, а также специфику взаимодействия внутри- и внеклеточных образований [1]. Кроме того, подобные соединения могут найти применение в качестве катализаторов химических реакций, а также сорбентов для разделения изомеров различного состава. В последнее время фенилсодержащие комплексы меди представляют интерес в качестве альтернативы антибиотикам [2] и как ДНК связывающие агенты [3]. В данной работе получены и охарактеризованы моно- и биядерные комплексы с *N*-ацетил-*L*-фенилаланином (*N*-Ac-*L*-phe) (**1**) и *N*-бензоил-*DL*-фенилаланином (*N*-Benz-*DL*-phe) (**2**) с переходными металлами состава $[M(N\text{-Benz-}DL\text{-phe})_2](H_2O)_2$ ($M = Cu(II), Zn(II), Co(II), Ni(II), Mn(II)$). Показано, что монодентантная координация осуществляется за счет присоединения лигандов к металлу по карбоксильной группе [4-5] и характерна для ионов $Cu(II), Zn(II), Mn(II), Co(II), Ni(II)$. Биядерные карбоксилатные комплексы состава $[Cu_2(N\text{-Ac-}L\text{-phe})_4](H_2O)_2$ и $[Cu_2(N\text{-Benz-}DL\text{-phe})_4](H_2O)_2$ получены только с ионами $Cu(II)$. Квантовохимическим моделированием установлена структура полученных соединений, при этом расстояние $Cu(II)\text{-}Cu(II)$ составило 2.604 Å. Дополнительно, для подтверждения структуры полученных биядерных карбоксилатных комплексов состава $[Cu(N\text{-Benz-}DL\text{-phe})_2](H_2O)_2$ были синтезированы комплексы $[Cu_2(N\text{-Ac-}L\text{-phe})_4](DMSO)_2$ и $[Cu_2(N\text{-Benz-}DL\text{-phe})_4](DMSO)_2$. Структура полученных соединений установлена методами РСА, ESI-MS, ИК-, УФ-спектроскопии, элементным анализом, а также квантовохимическим моделированием.



Ссылки

- [1] Cowley V., Dilworth J.R., Donnelly P.S., White J.M., *Inorg. Chem.*, **2006**, 45, 496
- [2] Dybtsev D.N., Samsonenko D.G., Fedin V.P. *Russ.J. Coord. Chem.*, **2016**, 42, 557
- [3] Guk D.A., Krasnovskaya O.O., Beloglazkina E.K. *Russ. Chem. Rev.*, **2021**, 90, 1566
- [4] Berestova, T.V., Khursan, S.L., Mustafin, A.G., *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.*, **2020**, 229, 117950
- [5] Berestova, T.V., Gizatov, R.R., Galimov, M.N., Mustafin, A.G., *J. Mol. Struct.* **2021**, 1236, 130303.

АЗИНЫ КАК ПРЕКУРСОРЫ ДИАЗАДИФОСФОПЕНТАЛЕНОВ. ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ АЗИНОВ МЕТОДОМ ЦИКЛИЧЕСКОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

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

Институт металлоорганической химии им. Г. А. Разуваева РАН,
ул.Тропинина, 49, Нижний Новгород, 603950 Россия
e-mail: motvic1999@gmail.com

Азины привлекают к себе повышенное внимание благодаря разнообразию практических приложений. Наш интерес связан с использованием их в качестве прекурсоров ароматических гетероциклов нового класса – диазидифосфопенталенов (DDP), обладающих еще и свойствами стабилизированных фосфиниденов. Одним из способов их получения является металлизирование азина с последующим фосфорилированием, но в ряде случаев синтез не приводит к желаемым продуктам из-за побочных реакций. Очевидно, что электронные и структурные свойства азинов определяют условия синтеза DDP. В настоящей работе исследовано электрохимическое восстановление серии азинов методом циклической вольтамперометрии [1]

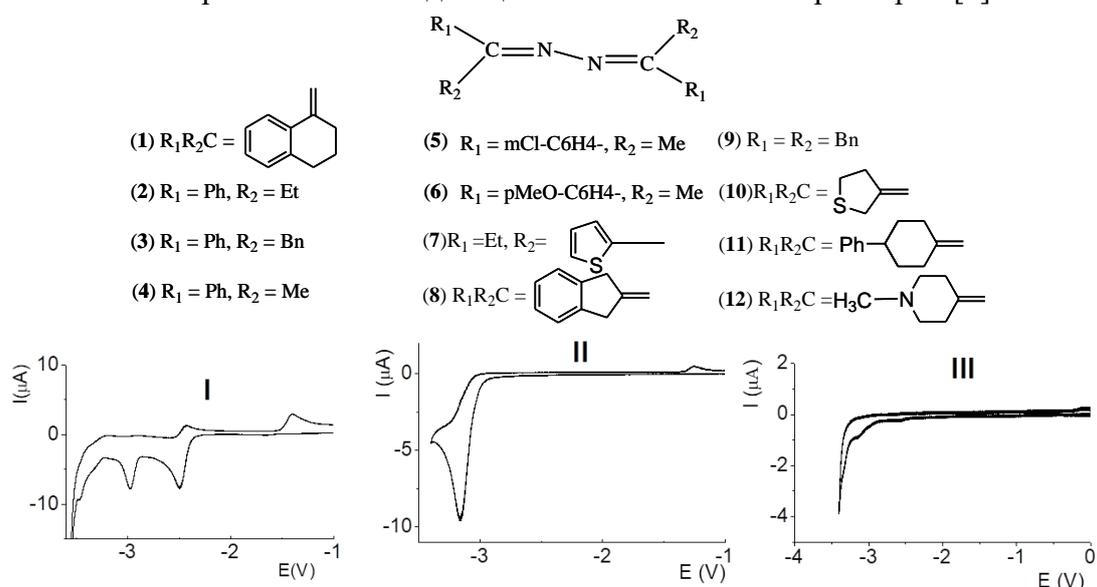


Рисунок 1. Характерные вольтамперограммы представителей I-III групп азинов в 0.1 М ТВАРФ₆ / ДМФА (относительно Ag/Ag⁺), $\nu = 100$ мВ/с

Установлено, что для групп азинов I (1-7) и II (8-10) характерны процессы восстановления, сопровождающиеся образованием анион-радикалов (только для I) и дианионов. Азины III группы (11-12) не проявляют окислительную активность в изучаемом диапазоне потенциалов и являются оптимальными прекурсорами для синтеза DDP. Для азинов I-II групп процесс образования дианиона является необратимым, что подтверждается расчетом кинетических параметров.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 19-13-00400-П).

Ссылки

[1] Zolotareva N. V. et al. //Russian Journal of Electrochemistry, 2022. V. 58(4). P. 303-310.

ПОЛИАДЕРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ОЛОВА И СВИНЦА С ОРГАНИЧЕСКИМИ ПЕРОКСОЛИГАНДАМИ

Егоров П.А.¹, Медведев А.Г.¹, Приходченко П.В.¹

¹ *Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
Москва, Ленинский проспект 31
E-mail: pavel-p1998@mail.ru*

Известно, что координационные комплексы р- и d- элементов с пероксолигандами (гидропероксо, пероксо, супероксо, и др.) активно участвуют в различных биологических процессах, таких как транспорт кислорода в клетках, каталитическое окисление различных субстратов и др [1]. Однако, координационные соединения р-элементов с пероксидсодержащими лигандами остаются недостаточно исследованными. Так, например, в Кембриджском банке структурных данных (CSD) и базе данных неорганических структур (ICSD), в настоящее время имеются сведения о 5 гидропероксокомплексах р-элементов с локализованными протонами ООН групп (В, Sn, Si, Ge и Pb) [2,3]. В то время как число пероксокомплексов составляет около 130. Органические гидропероксиды широко используются в процессах окисления и как инициаторы полимеризации и часто используются в сочетании с кислотами Льюиса как катализаторами. На сегодняшний день известно 48 комплексов р-элементов с органическими пероксолигандами, среди которых отсутствуют комплексы олова и свинца.

В данной работе впервые установлена кристаллическая структуры мооядерных кумил- и трет-бутил пероксидов трифенил олова ($\text{Ph}_3\text{SnOOCMe}_2\text{Ph}$ и $\text{Ph}_3\text{SnOOCtBu}$, соответственно), а также кумилпероксид трифенилсвинца ($\text{Ph}_3\text{PbOOCMe}_2\text{Ph}$) [4]. Образование соответствующего комплекса происходит только после депротонирования исходного органического гидропероксида, что было показано исследовано методом ЯМР-спектроскопии ^{119}Sn . Взаимодействие органических пероксидов с диметилдихлоридом олова Me_2SnCl_2 в присутствии оснований приводит к образованию полиядерных комплексов со структурой «лестничного» типа. При этом органический пероксид координируется как с атомом металла, так и выступает в качестве мостикового лиганда. Кристаллическая структура таких соединений установлена впервые. Соединения охарактеризованы методами порошковой дифракции, ИК- и Раман-спектроскопии и термического анализа.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант РНФ №22-13-00426).

Ссылки

- [1] Ahmad, S. I. Reactive Oxygen Species in Biology and Human Health; CRC Press, 2016.
- [2] A. G. Medvedev [et. al], CrystEngComm, **2020**, 22, 1922-1928.
- [3] A.G. Medvedev [et. al], *Inorganic Chemistry*, **2022**, 61, 8193.
- [4] A. G. Medvedev [et. al], Mendeleev Communications, **2022**, 32(1), 57–59.

РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ОСНОВАНИЙ ШИФФА

Зверева Ю.В., Лукоянов А.Н., Кетков С.Ю.

Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук,
Нижний Новгород, Российская Федерация
E-mail: anton@iomc.ras.ru

восстановление простейших оснований Шиффа ранее было продемонстрировано для лантаноидов [1] и некоторых переходных металлов. Нами было впервые показано как происходит восстановление таких оснований щелочными и щелочноземельными металлами. N-бензилиденанилин при восстановлении металлическим магнием дает бис-амид $(\text{PhCH-NPh})_2\text{Mg}(\text{THF})_2$ (**1**), образованный в следствии сдвигания двух молекул основания при одноэлектронном восстановлении (Схема 1). Гидролиз комплекса **1** дает соответствующий бисамин $\text{PhNH-PhCH-PhCH-NHPh}$.

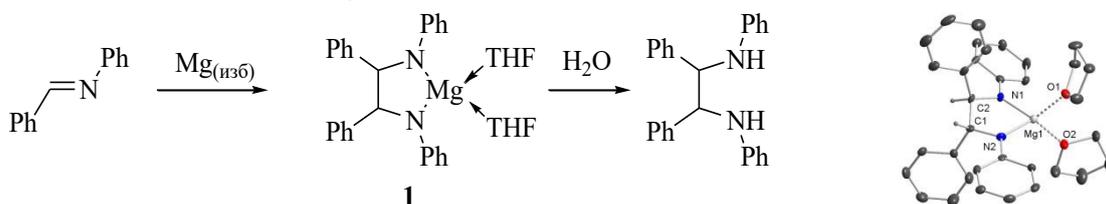


Схема 1

Другое основание Шиффа, $\text{Ph}_2\text{C=N-dpp}$ с более объемными заместителями, при восстановлении металлическим магнием дает комплекс $(\text{Ph}_2\text{C-N-dpp})^{2-}\text{Mg}(\text{THF})_3$ (**2**), в котором основание принимает два электрона от металла и образует дианион (Схема 2).

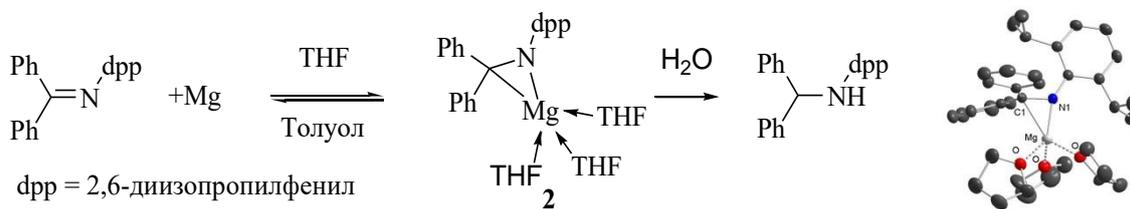


Схема 2

Основание PhCH=N-dpp , имеющее промежуточные значения размеров заместителей показало себя инертным по отношению к металлическому магнию. Тогда как восстановление металлическим натрием и калием протекает двухстадийно, через образование анион-радикала до соответствующего дианиона.

Взаимодействие комплекса магния на основе редокс-активного имино-кетонного лиганда $(\text{dpp-MIAN})\text{Mg}(\text{THF})_2$ с N-бензилиденанилином протекает обратимо через образование циклоаддукта $\{[(\text{dpp-MIAN})(\text{PhCH-NPh})]\text{Mg}(\text{THF})\}_2$, который был также охарактеризован рентгеноструктурно.

Благодарность

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 20-03-00659). Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП (RF---2296.61321X0017, 075-15-2021-670).

Ссылки

[1] Y. Makioka, A. Saiki, K. Takaki, Y. Taniguchi, T. Kitamura, Y. Fujiwara, Chem. Lett., **1997**, 1, 27-28.

СИНТЕЗ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ КЛОЗО-РУТЕНАКАРБОРАНОВ НА ОСНОВЕ МОНО- И ДИЗАМЕЩЕННЫХ НИДО-КАРБОРАНОВ

Зими́на А.М., Колпакова Т.В., Гришин И.Д.

Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, пр. Гагарина 23.

E-mail: Chem.asya.415@gmail.com

Кластеры рутения на основе *нидо*-карборанового лиганда являются аналогами циклопентаденильных комплексов, однако характеризуются неклассическим строением и наличием полицентровых связей. Введение заместителей к атомам углерода и бора карборанового лиганда позволяет управлять электронными и стерическими свойствами соединения, что крайне необходимо для их успешного применения в различных областях органической химии, катализа и медицины.

Разработана методика получения нового ряда *клозо*-рутенакарборановых комплексов рутения (II-IV), содержащих алкильные и арильные заместители при 9 и/или 12 атомах бора [1-2]. Все соединения выделены в индивидуальном состоянии и охарактеризованы методами ИК-, ЯМР или ЭПР-спектроскопии, МАЛДИ масс-спектрометрии. Для ряда соединений получены структурные данные.

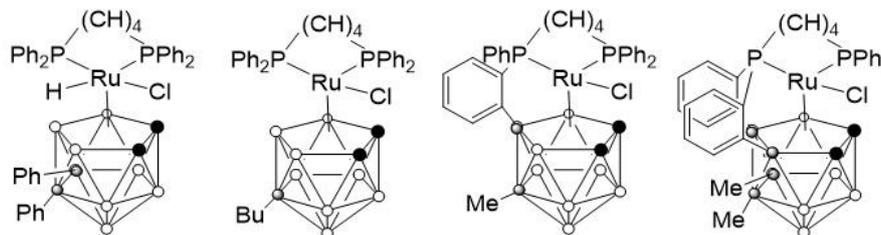


Рисунок 1. Клозо-комплексы рутения с заместителями при атомах бора.

Показано, что введение заместителей в нижний пояс лиганда не приводит к изменению конфигурации RuC_2B_3 -фрагмента. Исследование полученных соединений методом циклической вольтамперометрии показало, что введение алкильных заместителей приводит к смещению значения окислительного потенциала $Ru(II)$ - $Ru(III)$ в отрицательную область, по сравнению с аналогичными комплексами не имеющими заместителей у атомов бора.

Благодарность

Работа выполнена при поддержке совета по Грантам Президента РФ (проект МД-1474.2022.1.3.)

Ссылки

[1] Зими́на А.М., Ануфриев С.А., Дерендяева М.А., Князева Н.А., Сомов Н.В., Малышева Ю.Б., Сиваев И.Б., Гришин И.Д., Доклады Российской академии наук. Химия, науки о материалах, **2021**, 498, 34

[2] Grishin I.D., Zimina A.M., Anufriev S.A., Knyazeva N.A., Piskunov A.V., Dolgushin F.M., Sivaev I.B., *Catalysts*, **2021**, 11, 1409

КЛОЗО-/ПСЕВДОКЛОЗО-РУТЕНАКАРБОРАНЫ. СИНТЕЗ И КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Кальтенберг А.А., Башилова А.Д., Гришин И.Д.

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

E-mail: a.a.kaltenberg@yandex.ru

Карборановые комплексы рутения имеют ряд интересных структурных особенностей: дикарболлид-ион образован за счет электронодефицитных связей, и, кроме, того, способен находиться в двух изомерных формах – *клозо*- и *псевдоклозо*-. Эти конфигурации отличаются прежде всего наличием (для *клозо*- ~1.6 Å) и отсутствием (для *псевдоклозо*- ~2.4 Å) связи между углеродами. В ходе работы впервые были получены соединения **1-11**. Взаимодействие известного 3,3-бис(трифенилфосфин)-3-гидридо-3-хлор-3,1,2-*клозо*- дикарболлил-рутения с PNP (бис-(2-(дифенилфосфино)этил)амин), бра, брта, бреа, брпа, брта, брВпа в растворе бензола при нагревании до 60 °С в атмосфере аргона приводит к образованию соединений **5-11**.

Синтез комплексов **1-4** был проведен по методике, опубликованной в [1].

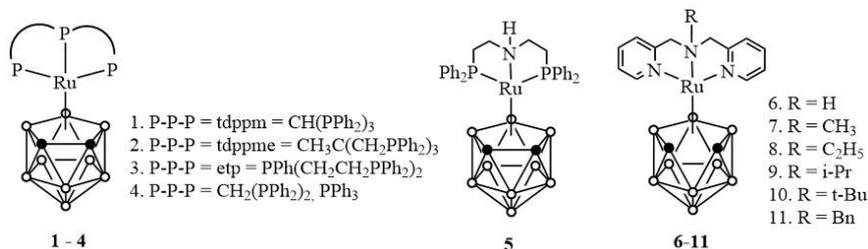


Рисунок 1. Впервые синтезированные карборановые комплексы рутения **1-11**.

Полученные рутенакарбораны **1-11** охарактеризованы современными физико-химическими методами анализа: ЯМР, ИК, масс-спектрометрии и методом РСА. Проведенные квантово-химические расчеты с использованием теории функционала плотности показали, что разница в энергиях *псевдоклозо*- и *клозо*- конфигураций карборановых комплексов для соединений **6-11** является незначительной. Необходимо отметить существенное различие в конфигурации граничных молекулярных орбиталей *псевдоклозо*- и *клозо*- изомеров. Примечательно, что соединения **1-5** оптимизируются только в *клозо*-конфигурации, что говорит об отсутствии активационного барьера данного перехода.

Таким образом, было показано, что конфигурация карборановой корзины в металлакарборановых кластерах в значительной степени зависит от природы лиганда, стабилизирующего комплекс.

Благодарность

Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ (проект МД-1474.2022.1.3).

Ссылки

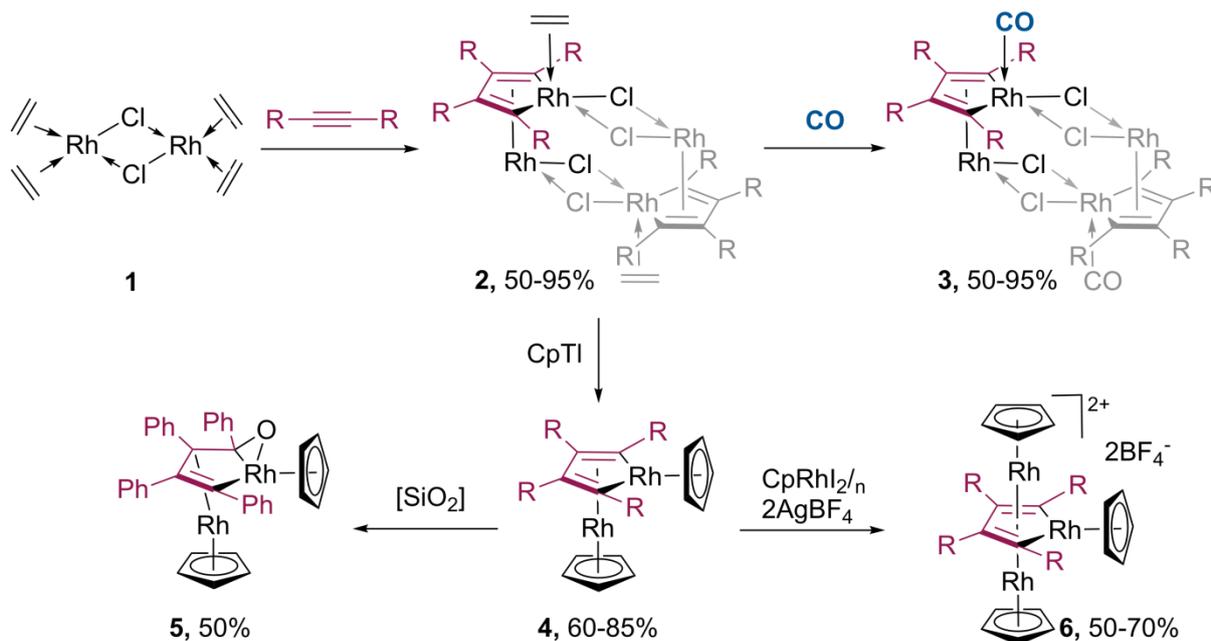
[1] Kaltenberg A.A., N. V. Somov, Y. B. Malysheva, N. A. Knyazeva, A. V. Piskunov, I. D. Grishin, Journal of Organometallic Chemistry, **2020**, 917, 121291

РОДИЕВЫЕ МЕТАЛЛОЦИКЛЫ КАК ПИ-ЛИГАНДЫ

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

Институт элементарной органической химии им. А. Н. Несмеянова
Российской академии наук, Москва, ул. Вавилова 28
E-mail: kolos.andrej@gmail.com

Циклизация алкинов в координационной сфере металла позволяет получать лиганды, недоступные методами органической химии [1]. Взаимодействие бисэтиленового комплекса родия **1** с интернальными алкинами приводит к четырёхъядерным димерным комплексам **2**. Координированный этилен в таких комплексах может быть заменен на СО с образованием более устойчивых продуктов **3**. Реакция **2** с CpTi дает циклопентадиенильные производные **4**, которые обладают заполненной электронной оболочкой и не способны присоединять другие лиганды, однако подвергаются окислению на силикагеле с образованием эпоксидного производного **5**. Реакции **4** с частицами [CpRh]²⁺ приводит к образованию необычных трехпалубных комплексов **6**, в которых центральное кольцо лиганда содержит атом металла.



Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 17-73-30036

Ссылки

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

ГИБРИДНЫЕ ПОЛИОКСОМЕТАЛЛАТЫ МОЛИБДЕНА С ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМИ N-ДОНОРНЫМИ ЛИГАНДАМИ

Конькова А.В.¹, Савина Ю.В.¹, Иванов А.А.¹, Шестопапов М.А.¹

¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск,
пр. Акад. Лаврентьева, 3
E-mail: konkova@niic.nsc.ru

Одними из хорошо изученных и широко представленных в литературе соединений являются полиоксометаллаты – полиядерные оксо-соединения переходных металлов в высших степенях окисления. Однако, большее внимание привлекают гибридные полиоксометаллаты – соединения ковалентно-связанные с органическими лигандами. Такие соединения могут обладать более выраженными каталитическими свойствами, а также демонстрировать более высокую стабильность в растворах в широком диапазоне рН.

Данная работа направлена на получение и характеризацию новых представителей гибридных полиоксометаллатов – $(\text{NH}_4)_4[\text{Mo}_{12}\text{O}_{28}\text{L}_8]$, где L = пиразолат, 1,2,3-триазолат или 1,2,4-триазолат ион (Рис. 1). Соединения имеют схожий анионный мотив и представляют собой биядерные кластеры $\{\text{Mo}_2\text{O}_4\}$, связанные друг с другом мостиковыми атомами кислорода и пиразолат- или триазолат-лигандами. Полиоксометаллаты были получены при взаимодействии биядерного кластера $(\text{NH}_4)_2[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ с избытком органического лиганда в запаянных стеклянных ампулах при 200°C. Все полученные соединения были охарактеризованы различными физико-химическими методами (например, рентгеноструктурный и элементный анализ, ЯМР-спектроскопия и масс-спектрометрия).

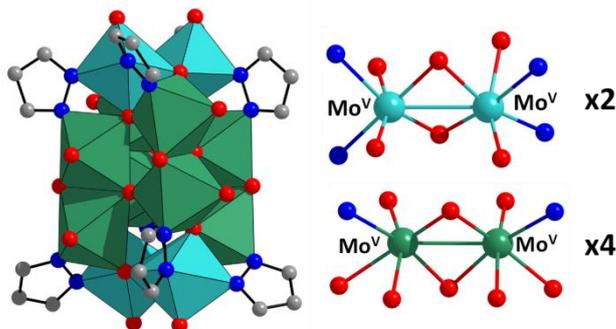


Рисунок 1. Анионный мотив соединения $(\text{NH}_4)_4[\text{Mo}_{12}\text{O}_{28}(\text{L})_8]$.

Благодарность

Работа была выполнена при поддержке гранта РФФ № 22-23-00660.

СИНТЕЗ ПОЛИАДЕРНЫХ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ ПАЛЛАДИЯ(II) С Mn, Zn, Ni

Макаревич Ю.Е.¹, Сосунов Е.А.¹, Нестеренко М.Ю.¹, Максимова А.Д.¹, Якушев И.А.¹

¹ *Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова РАН,
Москва, Ленинский проспект 31
E-mail: jul.mcr@yandex.ru*

Гетерометаллические карбоксилатные комплексы палладия с неблагородными металлами являются удобными предшественниками нанесенных гетерометаллических катализаторов. При этом большая часть таких соединений имеет структурный мотив «китайского фонарика» с соотношением Pd и атома дополнительного металла как 1 : 1, что не всегда является оптимальным соотношением для синтеза каталитически активных наночастиц, металл-оксидных систем или наносплавов [1]. В данной работе представлены синтезы полиядерных комплексов из известных гетерометаллических комплексы палладия(II) $[\text{Pd}(\mu\text{-OOCMe})_4\text{M}]$ (M = Mn, Ni, Zn), такие как трехъядерные комплексы палладия(II) $[\text{Pd}(\mu\text{-OOCMe})_4\text{Zn}](\mu\text{-OOCMe})\text{Pd}(\text{phen})$ и пятиядерные гетеробиметаллические комплексы $[\text{Pd}(\mu\text{-OOCMe})_4\text{M}]_2(\mu\text{-OOCMe})_2\text{Pd}(\text{py})_2$ с различным соотношением благородного и неблагородного металла, а также изучены реакции обмена ацетатных мостиковых лигандов и получены их производные с другими карбоксилатами. Установлено, что эти реакции не приводят к существенному изменению металлоостова комплекса, а основной структурный мотив сохраняется.

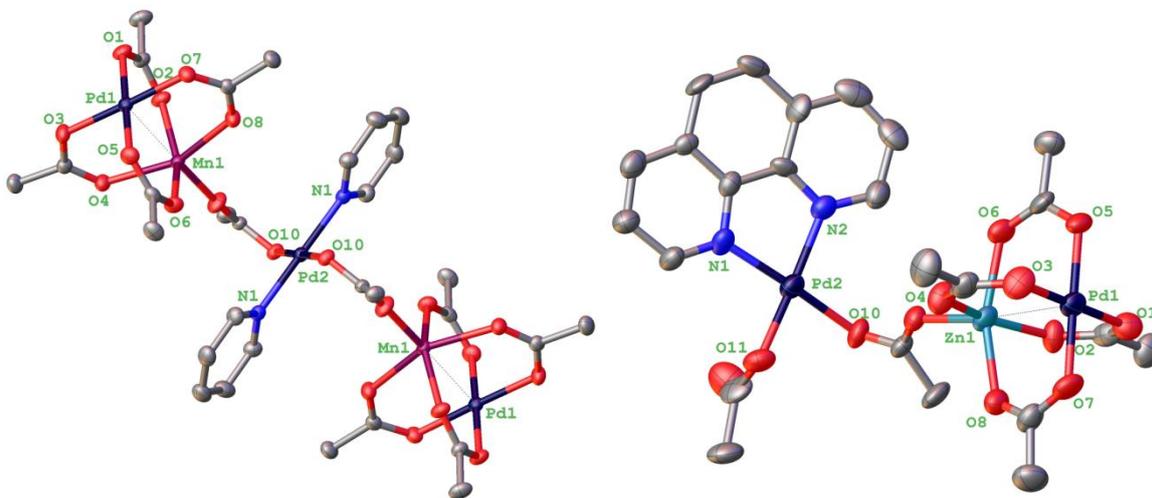


Рисунок 1. Молекулярные структуры синтезированных комплексов.

Благодарность

Исследования проводились с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

Ссылки

- [1] Kozitsyna N.Y., Nefedov S.E., Dolgushin F.M., Cherkashina N.V., Vargaftik M.N., Moiseev I.I., *J. Inorg. Chim. Acta.*, **2006**, 359, 2072–2086.
- [2] Nefedov S.E., Yakushev I.A., Kozitsyna N.Y., Dobrokhotova Z.V., Ikorsky V.N., Vargaftik M.N., Moiseev I.I., *J. Inorg. Chem. Commun.*, **2007**, 10, 948–951.

ПОЛУЧЕНИЕ И ИЗУЧЕНИЕ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ pH-ЧУВСТВИТЕЛЬНОГО СЕМЕЙСТВА КОМПЛЕКСОВ $\{Mo_6I_8\}$ С H_2O И ОН-ЛИГАНДАМИ

Марчук М.В.¹, Воротников Ю.А.¹, Шестопапов М.А.¹

¹ Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
г. Новосибирск, пр. Лаврентьева, 3
E-mail: marchuk@niic.nsc.ru

Октаэдрические галогенидные кластерные комплексы молибдена состава $\{[Mo_6X_8]_6\}^n$ ($X = Cl, Br, I$ - внутренние лиганды; L = апикальные лиганды органической/неорганической природы) обладают рядом примечательных свойств, среди которых наибольший интерес вызывают рентгеноконтрастность и ярко выраженная люминесценция в красной и ближней ИК-области. Благодаря последнему свойству такие соединения могут быть применимы в различных методах люминесцентного анализа, однако на сегодняшний день природа люминесценции комплексов, а также факторы, влияющие на нее, изучены в малой степени. pH-чувствительные комплексы $\{Mo_6I_8\}$ с H_2O и ОН-лигандами являются удобными объектами для изучения влияния различных параметров на оптические свойства из-за их схожего лигандного окружения, а также возможности протонировать/депротонировать лиганды путем изменения среды раствора.

Так, в данной работе были впервые получены катионные кластерные комплексы состава $\{[Mo_6I_8](H_2O)_4(OH)_2\}(An)_2 \cdot nH_2O$ ($An = NO_3^-$, $n = 3$; $An = OTs^-$ (п-толуолсульфонат), $n = 2$), $\{[Mo_6I_8](H_2O)_6\}(An)_4 \cdot nH_2O$ ($An = NO_3^-$, $n = 2$, $An = OTs^-$ $n = 0$, $An = ClO_4^-$ $n = 2$) и нейтрально заряженный $\{[Mo_6I_8](H_2O)_2(OH)_4\} \cdot 12H_2O$. Для расширения ряда нейтральных комплексов также были получены $\{[Mo_6I_8](H_2O)_2(OH)_4\} \cdot nH_2O$ ($n = 2, 14$) [1]. Изучение поглощения данных веществ в твердом теле показало, что при переходе от нейтральных комплексов к катионным наблюдаются сдвиг профилей спектров в коротковолновую область. Кроме того, при уменьшении плотности упаковки вещества происходит возрастание интенсивности люминесценции. Исследования оптических свойств соединений в водном растворе показали, что в кислой среде происходит протонирование ОН-лигандов в комплексах вплоть до образования катиона $\{[Mo_6I_8](H_2O)_6\}^{4+}$. В случае создания щелочной среды в данной системе образуется кластерный анион $\{[Mo_6I_8](OH)_6\}^{2-}$. Изменение лигандного окружения также влияет на люминесценцию раствора: при увеличении количества H_2O -лигандов происходит возрастание интенсивности люминесценции с гипсохромным сдвигом максимума.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 19-73-20109

Ссылки

[1] Marchuk M.V., Vorotnikova N.A., Vorotnikov Y.A., Kuratieva N.V., Stass D.V., Shestopalov M.A., *Dalton Trans.*, **2021**, 50(25), 8794-8802.

ЗАВИСИМОСТЬ МАГНИТНОЙ АНИЗОТРОПИИ МАЛОНАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ Co(II) ОТ КООРДИНАЦИОННОГО ОКРУЖЕНИЯ ИОНА МЕТАЛЛА

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

*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
Москва, Ленинский проспект 31
E-mail: matyukhinaanya@gmail.com*

В настоящее время молекулярные магнетики находятся в центре внимания исследователей из-за их способности сохранять остаточную намагниченность, что открывает широкие возможности потенциального их применения в спинтронике и квантовой инженерии [1, 2].

Магнитная анизотропия, в частности ее аксиальный параметр D , значительно влияет на величину эффективного барьера перемагничивания, предотвращающего переориентацию намагниченности [3]. Поскольку кристаллическое поле определяет значение и знак D , важно понимать, как координационное окружение влияет на параметры расщепления в нулевом поле. Для этого в качестве лигандов были выбраны замещенные малоновые кислоты, наличие в которых четырех донорных атомов кислорода позволяет получать координационные архитектуры различной размерности [4].

В данной работе представлены результаты синтеза комплексов Co(II) с анионами замещенных малоновых кислот, описано строение соединений и рассчитаны их магнитные параметры, а также проведена корреляция между координационным окружением металлоцентра и величиной D . Было показано, что при взаимодействии солей Co(II) с замещенными малоновыми кислотами образуются в основном полимерные комплексы или 36-ядерные «шары», в которых ионы Co^{2+} находятся на близком расстоянии, за счет чего реализуются ферро- и антиферромагнитные взаимодействия. Добавление 1s- или 2s-металлов приводит к образованию магнитно-разбавленных полимеров, для которых магнитное поведение обусловлено моноионной анизотропией изолированных ионов Co^{2+} . Введение же в реакционную смесь хелатирующих N-донорных лигандов позволяет получить исключительно моноядерные комплексы. По результатам магнетохимических измерений было выявлено, что шесть полученных соединений проявляют свойства молекулярных магнетиков в приложенном поле.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 19-73-10181-П.

Ссылки

- [1] J. Ferrando-Soria, E.M. Pineda, A. Chiesa et al. *Nature Communication*, **2016**, 7, 11377
- [2] M.D. Jenkins, Y. Duan, B. Diosdado et al. *Physical Review*, **2017**, B95, 064423
- [3] O. Waldmann. *Inorganic Chemistry*, **2007**, 46, 10035
- [4] E.N. Zorina-Tikhonova, A.K. Matyukhina, I.V. Skabitsky et al. *Crystals*, **2020**, 10, 1130

ОЛИГОМЕРИЗАЦИЯ β -ДИКЕТИМИНАТНЫХ И ФОРМАМИДИНАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЛАНТАНОИДОВ(II), ОПРЕДЕЛЯЕМАЯ ДОНОРНЫМИ МОЛЕКУЛАМИ ТГФ

Миронова О.А., Сухих Т.С., Конченко С.Н., Пушкаревский Н.А.

*Институт Неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН;
Россия, Новосибирск, проспект академика Лаврентьева, 3.
E-mail: miroнова@niic.nsc.ru*

В металлоорганической химии лантаноидов геометрия комплекса и доступность металлоцентра оказывают большое влияние на реакционную способность соединений или их физико-химические свойства. Разнообразие существующих лигандов позволяет подобрать наиболее удачное координационное окружение, удовлетворяющее поставленной цели. Координированный растворитель также может заметно влиять на реакционную способность. Так, тетрагидрофуран (ТГФ) может принимать участие в каталитических и окислительно-восстановительных реакциях комплексов лантаноидов, приводящих к его нежелательной координации с раскрытием цикла в виде μ -(O(CH₂)₄)⁻ фрагмента. В данной работе мы нацелились на получение не содержащих ТГФ формамидинатных комплексов двухвалентных Sm, Eu, Yb и иодо- β -дикетиминатных комплексов Sm.

Ступенчатая десольватация известного комплекса [Sm(Nacnac)I(thf)₂] (**1**) (Nacnac = CH(CMe)(NDipp))₂⁻, Dipp = 2,6-диизопропилфенил) приводит к образованию двух- (**2**) и трёхъядерного (**3**) комплексов с одним ТГФ в каждом, представляющих собой соединённые мостиковыми иодидами фрагменты {Sm(Nacnac)}. Полностью десольватированный четырёхъядерный (**4**) комплекс не содержит ТГФ, однако при обратной сольватации диссоциирует не сразу, а сначала образует комплекс [{Sm(Nacnac)I(thf)₂{Sm(Nacnac)I}₂}], в котором сохраняется скелет тяжёлых атомов. Для комплексов **3** и **4** были изучены восстановительные свойства по отношению к элементарному иоду и TePⁿVu₃.

Формамидинатные комплексы [Ln(Fd)₂(thf)₂] (Ln = Sm, Eu, Yb; Fd = CH(NDipp)₂⁻) при десольватации образуют биядерные комплексы [{Ln(Fd)₂}]₂. В комплексах Sm, Eu каждый формамидинатный лиганд, помимо N,N'-координации к одному катиону Ln, дополнительно координирован фенильным кольцом заместителя к другому Ln, что нетипично для формамидинатов в химии комплексов лантаноидов. В случае Yb лантаноидное сжатие приводит к иной, мостиковой, координации формамидината при перекристаллизации из гексана, или же к мономеризации и шапочной η^6 -координации растворителя при перекристаллизации из толуола с образованием комплекса [Yb(Fd)₂(Tol)].

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ 22-23-00983.

СИНТЕЗ КАРБОКСИЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ТЕТРАПИРИДИНПЛАТИНЫ(II) И ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ПРОДУКТОВ ИХ ТЕРМИЧЕСКОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ

Нестеренко М.Ю.¹, Максимова А.Д.¹, Макаревич Ю.Е.¹, Якушев И.А.¹

¹ Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, Москва, Россия

E-mail: alena.gaverman@gmail.com

Карбоксилатные платиновые комплексы зачастую являются труднодоступными соединениями в силу низкой реакционной способности наиболее простого источника платины – кристаллического ацетата платины $[Pt_4(OOCMe)_8]$ [1], поэтому для их получения применяются обходные синтетические пути. Одной из подобных схем является получение ацетата тетрапиридинплатины(II) $[PtPy_4](OOCMe)_2 \cdot 6H_2O$ путем двухстадийного синтеза из исходного тетрахлорплатинита калия $K_2[PtCl_4]$ в качестве прекурсора для получения других карбоксилатных комплексов катионно-анионного строения [2].

Термическое разложение тетрапиридиновых платиновых соединений (рис. 1.1) приводит к получению ковалентных структур, в которых два пиридиновых лиганда замещаются на карбоксилатные. Данная реакция позволяет синтезировать преимущественно комплексы *trans*-строения (рис. 1.2).

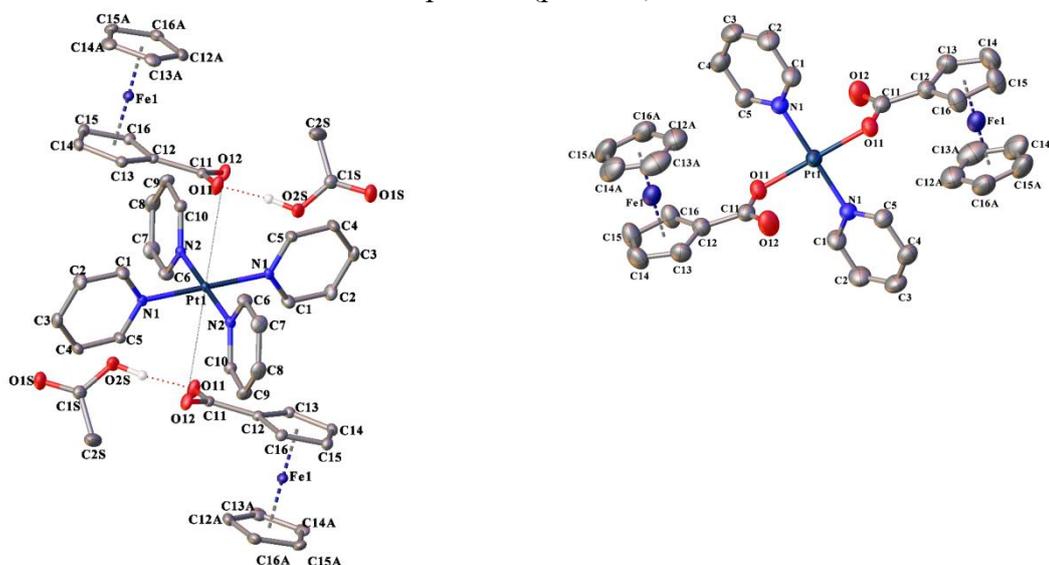


Рисунок 1. Примеры молекулярных карбоксилатных комплексов платины(II) – $[PtPy_4](FcCOO)_2 \cdot 2AcOH$ (1.1) и *trans*- $[PtPy_2](FcCOO)_2$. (1.2)

Благодарность

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 18-73-10206).

Ссылки

- [1] Markov, A. A., Yakushev, I. A., Churakov, A. V., Khrustalev, V. N., Cherkashina, N. V., Stolarov, I. P., Gekhman, A. E., Vargaftik, M. N, *Mendeleev Communications*, **2019**, Vol. 29. N. 5. P. 489-491.
[2] И. А. Якушев, М. Ю. Нестеренко, П. В. Дороватовский, А. Б. Корнев, А. Д. Максимова, А. С. Попова, Н. В. Черкашина, А. В. Чураков, М. Н. Варгафтик, *Координационная химия*, **2022** (в печати).

НОВЫЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ МОНОФТОРЗАМЕЩЁННЫХ АНИОНОВ [2-B10H9F]2- В МЯГКИХ УСЛОВИЯХ

Неумолотов Н.К.¹, Воинова В.В., Жданов А.П., Жижин К.Ю.

¹ *Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
Москва, Ленинский проспект 31*

E-mail: neumolotovn@gmail.com

В данной работе представлен метод получения связи В-Ф в клозо-декаборатном анионе путем взаимодействия соли аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ с различными источниками фторид ионов. Известные методики фторирования борных кластеров основываются на использовании безводной плавиковой кислоты или фторирующего агента F-TEDA (Selectfluor). Однако, в случае клозо-декаборатного аниона использование безводной HF приводит к деструкции кластера с образованием солей аниона BF_4^- , а не к образованию фторпроизводных клозо-декаборатного аниона [1]. F-TEDA, в свою очередь, позволяет получать фтор-производные клозо-декабората, однако, приводит к образованию региоизомеров $[B_{10}H_{10-n}F_n]^{2-}$ [1,2].

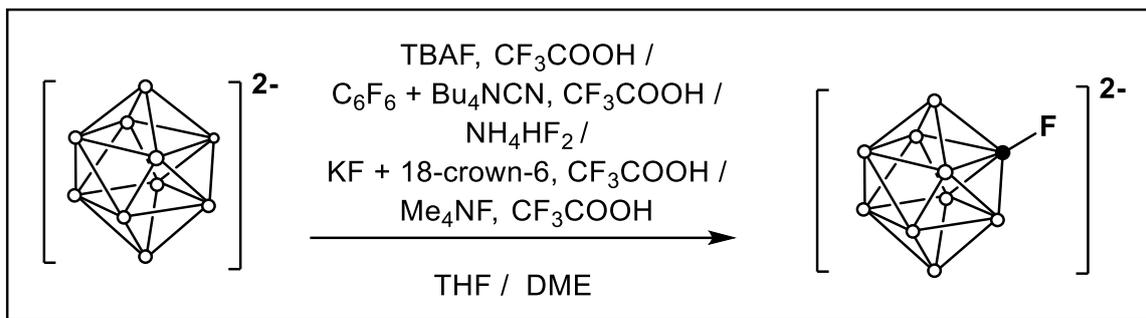


Рис. 1. Условия реакций фторирования аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$.

Опробованные системы (рис.1) на основе Bu_4NF , Me_4NF , NH_4HF_2 и C_6F_6 / Bu_4NCN привели к образованию моно-фтор производного в мягких условиях в кислой среде. Реакции протекали при комнатной температуре в системе гексафторбензол / цианид тетрабутиламмония и при нагревании во всех других системах в течение двух часов в среде циклических эфирных растворителей. Продукты были охарактеризованы методами ЯМР и ИК-спектроскопии, ESI-масс-спектрометрии.

Благодарность

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (№ 21-13-00450).

Ссылки

[1] S.Ivanov, S. Miller and S. Strauss, *Inorg. Chem*, **1996**, 35, 6914-6915

[2] K.Zhizhin. A. Zhdanov and N. Kuznetsov, *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, **2010**, Vol 55, No 14, 2089-2127

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ФОТОЭФФЕКТ В ПЛЕНКАХ ЛЕНГМЮРА-ШЕФФЕРА ИЗ БИС-СЕМИХИНОНОВОГО КОМПЛЕКСА НИКЕЛЯ(II) – ПРОИЗВОДНОГО 3,6-ДИ-ТРЕТ- БУТИЛ-БЕНЗОХИНОНА, АННЕЛИРОВАННОГО 1,3-ДИТИОЛ-2- ТИОКАРБОНИЛЬНЫМ ФРАГМЕНТОМ

Никитин К.С.¹, Куропатов В.А.², Казак А.В.³, Пахомов Г.Л.⁴, Норков С.В.²,
Шурыгина М.П.², Черкасов В.К.²

¹ *Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново,
Шереметевский проспект 7*

² *Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук,
Нижний Новгород, ул. Тропинина 49*

³ *НИИ наноматериалов, Ивановский государственный университет, Иваново, ул. Ермака 39*

⁴ *Институт физики микроструктур Российской академии наук, Нижний Новгород,
ул. Академическая 7*

E-mail: nikitin_kost@mail.ru

Специфика упаковки органических молекул в агрегате приводит к ряду интересных оптических и фотоэлектрических эффектов. По агрегатам красителей экситонные возбуждения могут передаваться на значительные расстояния. Особенный интерес вызывают полиядерные гетероциклические металлокомплексы, содержащие на периферии атомы серы, поскольку в их конденсированных фазах возможна реализация специфического межмолекулярного взаимодействия, способствующего быстрому анизотропному транспорту носителей.

Задача данной работы – получить пленки Ленгмюра-Шеффера (ЛШ-пленка) бис-семихинонового комплекса никеля (II) – производного 3,6-ди-трет-бутил-бензохинона, аннелированного 1,3-дителиол-2-тиокарбонильным фрагментом и изучить их оптические и фотофизические свойства. Анализ электронных спектров поглощения показал, что основными структурными элементами в ЛШ-пленках исследуемого соединения, являются J-агрегаты, образование которых можно объяснить межмолекулярным взаимодействием с участием концевых атомов серы. Цикл компрессии-декомпрессии показал высокую стабильность плавающего слоя, а маленькие значения площади на молекулу указывают на кристаллическое фазовое состояние молекул. Полученные ЛШ-пленки при достижении достаточной толщины (30 слоев, 120 нм) и однородности обладают полупроводниковыми свойствами. При освещении ЛШ-пленок комплекса в структурах с алюминиевым катодом наблюдается рост проводимости в III-м квадранте ВАХ примерно на порядок, а в IV квадранте возникает фото-э.д.с. 0.7 В.

Благодарность

Работа поддержана программой Минобрнауки РФ в рамках государственного задания № FZZM-2020-0006, РФФИ (Гранты № 20-07-00181а и № 19-29-08039-мк) и Ивановской областью (Грант № 20-47-370002). Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Аналитический центр ИМХ РАН» при поддержке гранта "Обеспечение развития материально-технической инфраструктуры центров коллективного пользования научным оборудованием" (Уникальный идентификатор RF----2296.61321X0017, Номер Соглашения 075-15-2021-670).

ОКТАЭДРИЧЕСКИЕ ИОДИДНЫЕ КЛАСТЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ МОЛИБДЕНА И ВОЛЬФРАМА С ТИОЛИГАНДАМИ

Пронина Е.В., Воротников Ю.А., Шестопалов М.А.

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева, 3, 630090
E-mail: svezhentseva@niic.nsc.ru

Октаэдрические галогенидные кластерные комплексы молибдена и вольфрама с общей формулой $[\{M_6X_8\}L_6]^n$ ($M = Mo, W$; $X = Cl, Br, I$; $L =$ органические/неорганические лиганды) обладают такими свойствами как яркая люминесценция и способность фотосенсибилизировать процесс генерации синглетного кислорода, благодаря чему привлекают внимание многих исследователей. В связи с этим развитие кластерной химии (синтез новых соединений и изучение их свойств) является актуальной задачей.

В ходе данной работы была получена серия новых соединений $Na_2[\{M_6I_8\}(RS)_6]$ ($M = Mo, W$) с различными тиолигандами – PhS^- , BnS^- , 4-^tBuBnS^- . Для всех синтезированных комплексов были получены монокристаллы, и определена структура методом рентгеноструктурного анализа (Рис. 1). Полученные кластеры растворимы в различных органических растворителях, а комплексы с PhS^- и BnS^- лигандами растворимы в воде.

На примере $Na_2[\{Mo_6I_8\}(PhS)_6]$ было детально изучено поведение тиокомплексов в ацетоне и воде. Установлено, что в присутствии кислорода при облучении светом тиофенолят-лиганды подвергаются окислению до сульфенатов (RSO^-) и сульфинатов (RSO_2^-), которые в свою очередь легко замещаются на H_2O/OH^- .

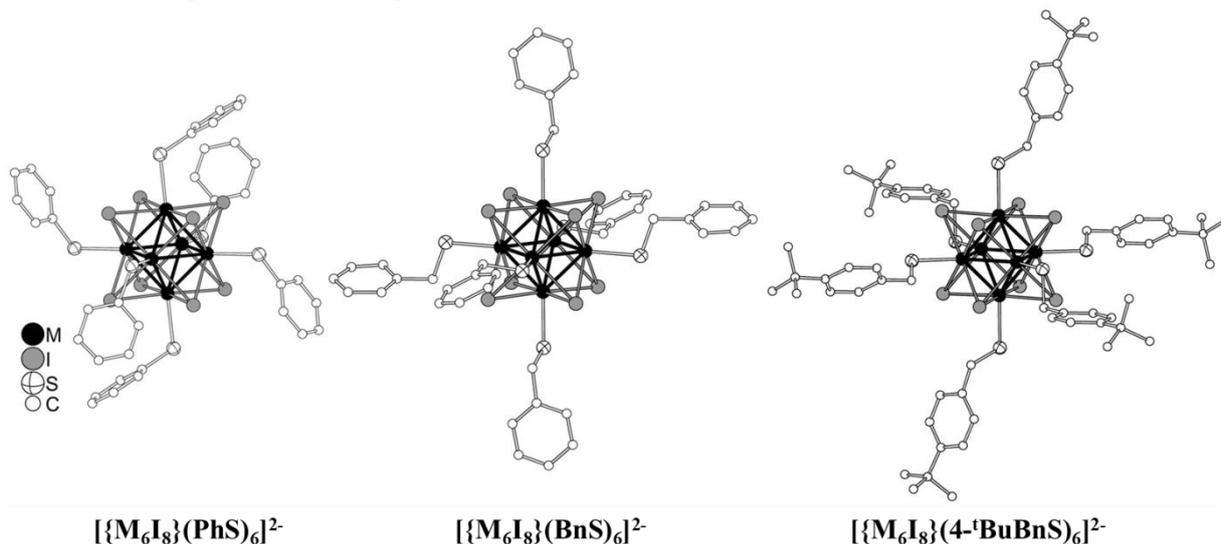


Рисунок 1. Строение кластерных анионов $[\{M_6I_8\}(RS)_6]^{2-}$
($M = Mo, W$; $R = Ph, Bn, 4\text{-}^tBuBnS$)

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 19-73-20109).

ХАЛЬКОГАЛОГЕНИДНЫЕ И ХАЛЬКОГЕНИДНЫЕ КЛАСТЕРЫ МОЛИБДЕНА С ПИРАЗОЛОМ

Савина Ю.В.¹, Иванов А.А.¹, Шестопалов М.А.¹

¹ Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН, Новосибирск,
пр. Акад. Лаврентьева, 3
E-mail: savina@niic.nsc.ru

Халькогенидные кластеры молибдена в основном представлены соединениями, содержащими кластерные ядра Mo_3Q_7 , Mo_3Q_4 , Mo_4Q_4 , Mo_6Q_8 ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$). При этом химия халькогенидных кластеров развивалась аналогично химии галогенидных – сначала были получены полимерные соединения, зачастую нерастворимые, а затем разрабатывались способы их перевода в молекулярные растворимые формы. Среди этих подходов наиболее распространены вырезание кластерного ядра, конденсация фрагментов меньшей нуклеарности и замещение внутренних лигандов в галогенидных кластерах. Получение молекулярных соединений позволяет детально исследовать их окислительно-восстановительные свойства, реакционную способность, возможность модификации с целью поиска практического применения.

В данной работе были получены первые представители пятиядерных халькогенидных кластеров молибдена. Селенидный кластер $[\{\text{Mo}_5\text{Se}_5\text{pz}_4\}(\text{pzH})_5]\text{Br}\cdot 4\text{pzH}$ был получен путём двухстадийного синтеза из $\text{Mo}_6\text{Br}_{12}$. Для сульфидного кластера $[\{\text{Mo}_5\text{S}_5\text{pz}_4\}(\text{pzH})_5]\text{Br}\cdot 4\text{pzH}$ был разработан одностадийный метод синтеза, заключающийся во взаимодействии $\text{Mo}_6\text{Br}_{12}$, Na_2S , и S в расплаве пиразола. При растворении оба комплекса окисляются переходя в форму $[\{\text{Mo}_5\text{Q}_5\text{pz}_4\}(\text{pzH})_5]^{2+}$. При дальнейшем исследовании системы $\text{Mo}_6\text{Br}_{12}$, Na_2S , S , пиразол было установлено, что в ней также возможно образование халькогалогенидного кластера $[\text{Mo}_6\text{S}_2\text{Br}_6(\text{pzH})_6]^{2+}$, который по всей видимости является переходным продуктом в реакции образования $[\{\text{Mo}_5\text{S}_5\text{pz}_4\}(\text{pzH})_5]\text{Br}\cdot 4\text{pzH}$.

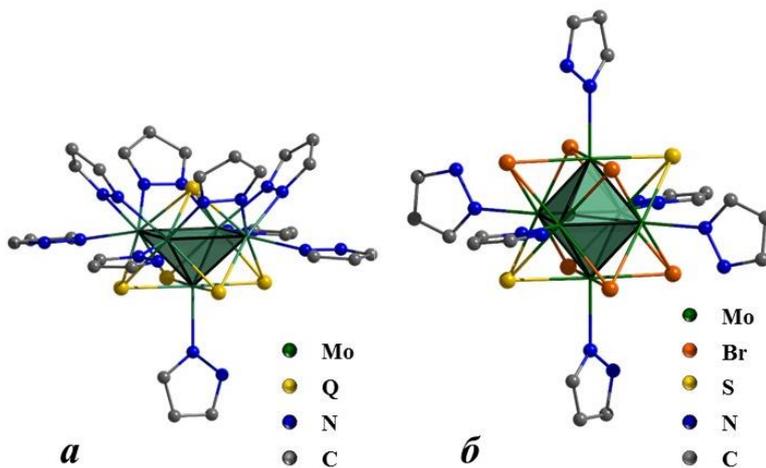


Рисунок 1. Строение кластерных катионов а) $[\{\text{Mo}_5\text{Q}_5\text{pz}_4\}(\text{pzH})_5]^{2+}$, $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$,
б) $[\text{Mo}_6\text{S}_2\text{Br}_6(\text{pzH})_6]^{2+}$.

Благодарность

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ № 19-73-20109.

СИНТЕЗ ПОЛУСЭНДВИЧЕВЫХ КОМПЛЕКСОВ НИКЕЛЯ(II) И ПАЛЛАДИЯ(II) НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДЗАМЕЩЕННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ НИДО-КАРБОРАНА

Семёнов Д.К.^{1,2}, Стогний М.Ю.^{1,2}, Ануфриев С.А.², Сиваев И.Б.²

¹ РТУ МИРЭА, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, Москва, пр. Вернадского 86

² Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, ул. Вавилова 28
E-mail: dksemyonov@mail.ru

Благодаря своей необычной трехмерной структуре *нидо*-карборан и его производные являются перспективными лигандами для синтеза металлокомплексов [1]. В данной работе получен ряд новых углеродзамещенных лигандов на основе *нидо*-карборана, в том числе с боковым заместителем, имеющим дополнительные донорные группы, такие как метокси-группа и пиридиновый фрагмент (Рис. 1).

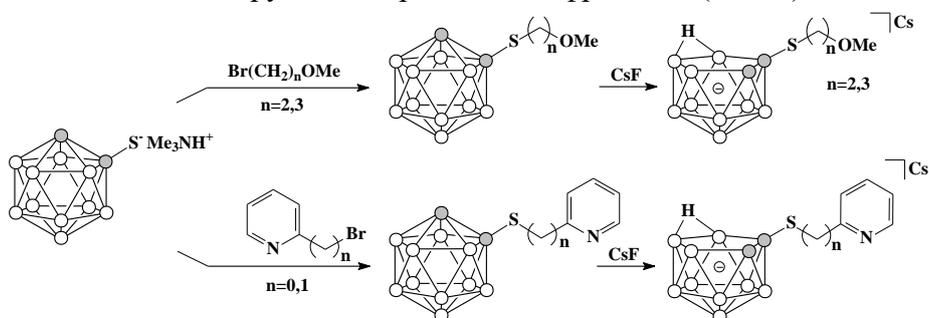


Рисунок 1. Синтез углеродзамещенных лигандов на основе *нидо*-карборана

Синтезированные производные исследованы в реакциях с фосфиновыми комплексами никеля(II) $[\text{Ni}(\text{PR}_2\text{R}')_2\text{Cl}_2]$ ($\text{R}=\text{R}'=\text{Bu}$, Ph ; $\text{R}=\text{Me}$, $\text{R}'=\text{Ph}$; $\text{R}=\text{Ph}$, $\text{R}'=\text{Me}$, Et) и с $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$. В результате получены новые полусэндвичевые комплексы никеля(II) и палладия(II) с различной координацией бокового заместителя с металлом-комплексобразователем (Рис. 2).

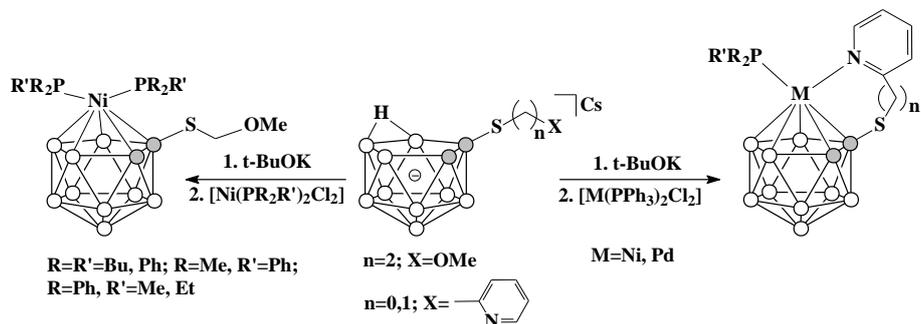


Рисунок 2. Синтез полусэндвичевых комплексов никеля(II) и палладия(II)

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (21-73-10199)

Ссылки

[1] Grimes R.N. Carboranes. - Academic Press, London, 2016, pp. 711-903.

ПОЛИЯДЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ЛАНТАНОИДОВ (Sm, Eu, Yb) С ФЕНАНТРЕНХИНОНОВЫМ РЕДОКС-АКТИВНЫМ ЛИГАНДОМ

Синица Д.К., Сухих Т.С., Конченко С.Н., Пушкаревский Н.А.

Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН,
Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева 3
E-mail: sinitsa@niic.nsc.ru

Комплексы с *o*-бензохинонами в качестве редокс-активных лигандов известны для большинства *p*- и *d*-элементов, но гораздо менее изучены для таких типичных оксофильных элементов как лантаноиды. Такие комплексы представляют интерес с точки зрения магнитных свойств из-за наличия нескольких парамагнитных центров. Их реакционная способность также является предметом для изучения вследствие редокс-активности. Ранее мы получили комплексы Sm, Eu и Yb с 3,6-ди-*трет*-бутил-*o*-бензохиноном (3,6-Q) [1], в данной работе мы изучаем комплексообразование с аналогичным лигандом – 9,10-фенантренхиноном, который может существовать в виде нейтральной (phenQ), анион-радикальной (phenSQ⁻) и дианионной (phenCat²⁻) форм. Структурное сравнение комплексов этих двух лигандов позволит понять влияние их геометрических параметров на получаемую структуру. Реакция [SmCp*₂(thf)₂] с phenQ приводит к разным продуктам в зависимости от концентраций реагентов и растворителя. Будучи взятым в эквимольных количествах, самароцен выступает как 2 \bar{e} восстановитель (за счёт Sm²⁺ и Cp*⁻), приводя к комплексам с фрагментами {Sm^{III}Cp*(PhenCat)} различной геометрии и нуклеарности (например, 3-ядерный комплекс **1**). Такие фрагменты могут выступать в качестве лигандов для катионов {SmCp*₂}⁺ или Sm²⁺ с образованием полиядерных (до пяти атомов металла) комплексов. При 2-кратном избытке самароцена он выступает как 1 \bar{e} восстановитель и образует 2-ядерный комплекс [(SmCp*₂)(PhenQ)₂(thf)₃]. Обсуждается маршрут реакций, приводящий к образованию всех полиядерных комплексов. Ключевую роль в строении комплексов играет плоская геометрия фенантренхиноновых циклов. В частности, реакция [LnCp*₂(thf)₂] с phenQ (Ln = Eu, Yb) приводит к образованию 4-ядерных комплексов с одинаковым составом (**2**, **3**), но разных по строению; обе структуры стабилизированы за счёт пи-стэкинговых взаимодействий циклов phenQ.

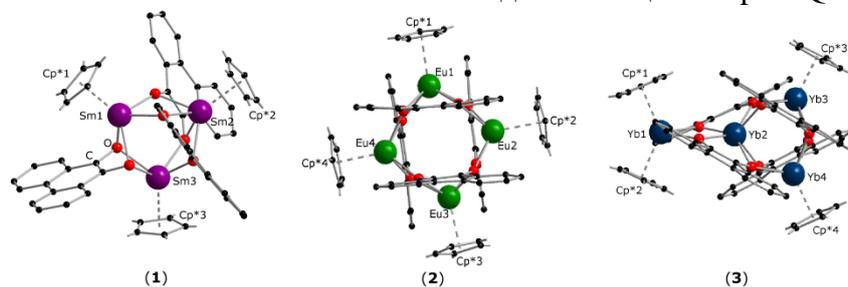


Рисунок 1. Комплексы [Sm₃Cp*₃(phenCat)₃] (**1**), [Eu₄Cp*₄(phenCat)₄] (**2**), [Yb₄Cp*₄(phenCat)₄] (**3**).

Благодарность

Работа выполнена при поддержке РФФ (проект № 22-23-00983)

Ссылки

[1] N. A. Pushkarevsky, S. N. Konchenko *et al.*, *Dalton Trans.* **2016**, 45, 1269–1278.

УПРАВЛЕНИЕ СТРУКТУРОЙ, РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТЬЮ И ФОТОФИЗИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ КОМПЛЕКСОВ ИРИДИЯ(III) ПУТЕМ ИЗМЕНЕНИЯ СТЕРИЧЕСКОЙ ЗАГРУЖЕННОСТИ ИМИДАЗОЛЬНЫХ ЛИГАНДОВ

Татарин С.В.^{1,2}, Беззубов С.И.¹

¹ *Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
Москва, Ленинский проспект 31*

² *Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет,
Москва, Ленинские годы 1, стр. 3
E-mail: tatarin.sergei@yandex.ru*

Расширение сопряженной π -системы лигандов обычно считается эффективным инструментом для улучшения оптических свойств комплексов иридия(III). Однако избыточное стерическое давление, оказываемое объемными циклометаллированными лигандами, может приводить к изменению геометрии и, следовательно, свойств комплексов.

Ранее мы показали, что использование циклометаллированных 2-арил-N-фенилфенантро[9,10-d]имидазолов в сочетании с ароматическими β -дикетонами значительно повышает реакционную способность соответствующих комплексов иридия(III)[1]. Использование 2,2'-бипиридинов в качестве вспомогательных лигандов с тем же циклометаллированным ядром приводит к частичному снятию стерического напряжения и образованию комплексов, обладающих яркой люминесценцией. В свою очередь, более тонкая настройка π -системы циклометаллированных лигандов позволила создать стабильные светопоглощающие дикетонатные комплексы, которые были успешно протестированы в качестве фотосенсибилизаторов в солнечных элементах и продемонстрировали эффективность, сравнимую с таковой для коммерческих фотосенсибилизаторов.

Более того, было обнаружено, что использование жесткого 2-(9-антраценил)-N-фенилбензимидазола в химии иридия(III) (с соответствующей оптимизацией условий реакции и изменением дополнительного лигандного окружения) приводит к получению как моноциклометаллированного комплекса Ir(III) с центральным ионом в нехарактерной геометрии квадратной пирамиды, так и серии нециклометаллированных соединений с внутримолекулярным π -стекингом. Эти соединения выходят за рамки стандартной химии иридия(III), будучи интересными не только с кристаллографической точки зрения, но и как основа для создания комплексов нового состава и структуры с потенциально новыми свойствами.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда проект № 22-23-01171

Ссылки

[1] Tatarin, S.V., Kalle, P., Taydakov, I.V., Varaksina, E.A., Korshunov, V.M., Bezzubov, S.I., *Dalt. Trans.*, **2021**, *50*, 6889.

ОКТАЭДРИЧЕСКИЕ КЛАСТЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ РЕНИЯ С РЕДОКС АКТИВНЫМИ ОРГАНИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ ПИРИДИНОВОГО РЯДА

Улантиков А.А.¹, Сухих Т.С.¹, Миронов Ю.В.¹, Брылёв К.А.¹, Гайфулин Я.М.¹

¹ *Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Проспект
Академика Лаврентьева, 3
E-mail: niic@niic.nsc.ru*

Октаэдрические кластерные комплексы рения являются объектом интереса исследователей на протяжении нескольких последних десятилетий ввиду проявляемой ими люминесценции в красной области спектра [1], а также способности к обратимому одноэлектронному окислению, в результате которого происходит изменение люминесцентных и магнитных свойств [2]. Кроме того, было показано, что координация редокс активных органических молекул к кластерному ядру приводит к появлению на цикловольтамперограмме (ЦВА) процессов восстановления [3], причем, с увеличением числа органических молекул во внешней координационной сфере, процесс окисления ядра кластера становится необратимым.

В данной работе мы представляем серию новых кластерных комплексов с общей формулой $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{L})_4\text{Hal}_2]$ (Q = S, Se; Hal = Cl, Br; L = 4,4'-бипиридин (bpy), фенилпиридин (phpy), 1,2-бис(4-пиридин)этилен (vbpy), 1,3-бис(4-пиридин)пропан (tmbpy)), их синтез, исследование состава и строения, а также их спектроскопических и люминесцентных свойств. Показано, что все полученные кластерные комплексы проявляют ряд квазиобратимых процессов восстановления, ассоциированных с восстановлением органических лигандов. Потенциалы восстановления демонстрируют сильное смещение в анодную область по сравнению с соответствующими некоординированными органическими молекулами. Величина смещения сильно зависит от природы лиганда, при этом зависимость от лигандов Q и Hal мала. Показано, что наибольший квантовый выход люминесценции демонстрируют соединения с L = phpy и tmbpy, что подтверждает ранее опубликованные предположения о тушении люминесценции через концевой гетероатом сопряжённой π -системы.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 19-73-20196)

Ссылки

- [1] Yoshimura T. et al., *Inorganic chemistry*, **2010**, 49, 531
- [2] Litvinova Y. M. et al., *Inorganic chemistry*, **2018**, 57, 2072
- [3] Yoshimura T. et al., *Inorganic chemistry*, **2000**, 39, 1765

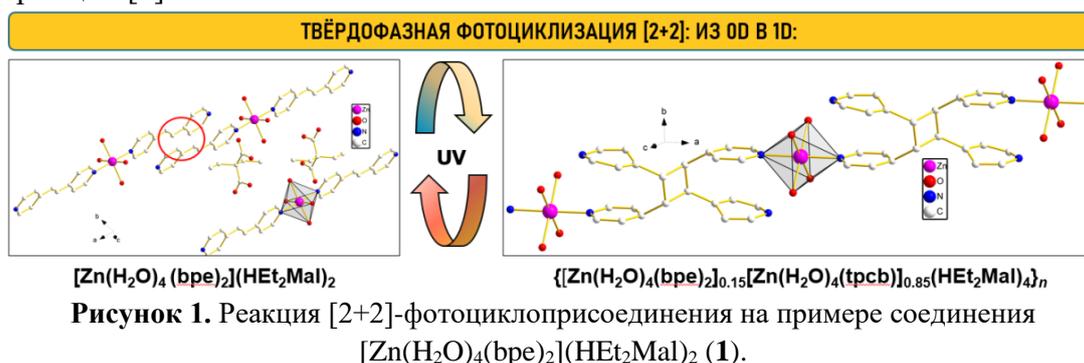
КАРБОКСИЛАТЫ ЦИНКА(II) С ФОТОАКТИВНЫМИ И ФОТОИНЕРТНЫМИ N-ДОНОРНЫМИ ЛИГАНДАМИ: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА, ФОТОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Чистяков А.С.¹, Зорина-Тихонова Е.Н.¹, Шмелев М.А.¹, Вологжанина А.В.²,
Сидоров А.А.¹, Кискин М.А.¹, Еременко И.Л.^{1,2}

¹ Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
Россия, 119991, Москва, Ленинский проспект, 31

² Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН,
Россия, 119334, Москва, ул. Вавилова, 28
E-mail: aleksandr.s.chistyakov@gmail.com

Координационные полимеры применяются в самых различных областях: гетерогенный катализ, сепарация и хранение газов, биологические сенсоры и детекторы [1]. Использование фоточувствительных лигандов позволяет получать полимеры, участвующие в реакциях [2+2]-фотоциклоприсоединения, что, в свою очередь, важно с точки зрения изучения таких природных явлений, как фотосинтез и фототаксис, и, кроме того, позволяет получать материалы для оптических систем записи и хранения информации [2].



Была синтезирована серия соединений цинка: от молекулярного $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{bpe})_2](\text{HEt}_2\text{Mal})_2$ (1) до каркасных координационных полимеров, таких как $\{[\text{Zn}(\text{bpa})\text{Et}_2\text{Mal}]\cdot 0.38\text{H}_2\text{O}\}_n$ (2) (где $\text{Et}_2\text{Mal}^{2-}$ – дианион диэтилмалоновой кислоты). Наибольшее внимание привлекают соединения, содержащие 1,2-бис(4-пиридил)этилен в качестве мостикового N-донорного лиганда, так как в этих системах возможна реакция [2+2]-фотоциклоприсоединения [3, 4], а также соединения с 4-аллил-2,3,5,6-тетрафторбензойной кислотой, которая интересна как с точки зрения твердофазных фотохимических реакции, так и изучения обширных нековалентных взаимодействий.

Благодарность

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (№ 22-73-10192).

Ссылки

- [1] E. Barea, C. Montoro, J. A. R. Navarro *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 5419.
- [2] L. G. Kuz'mina, A. I. Vedernikov, et al. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **2013**, *62*(8), 1726.
- [3] A.D. Volodin, E.N. Zorina-Tikhonova, A.S. Chistyakov et al. *Chem. Commun.*, **2018**, *54*, 13861.
- [4] E.N. Zorina-Tikhonova, A.S. Chistyakov, A.V. Vologzhanina et al. *IUCrJ.* **2018**, *5*, 293.

ОКТАЭДРИЧЕСКИЕ КЛАСТЕРНЫЕ ГАЛОГЕНИДЫ НИОБИЯ И ТАНГАЛА: СИНТЕЗ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ

Шамшури́н М.В.¹, Соколов М.Н.¹

¹ Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
Новосибирск, Проспект Академика Лаврентьева, 3, 630090
E-mail: shamshurin@niic.nsc.ru

Химия октаэдрических кластерных галогенидов металлов V группы имеет столетнюю историю и до сих пор привлекает внимание как с фундаментальной, так и с прикладной точек зрения. Эти кластеры состоят из октаэдра M_6 (Nb, Ta), окруженного 12 мостиковыми атомами галогена X, координированными к ребрам, и 6 апикальными позициями, способными заниматься различными донорными лигандами L, образуя дискретную структуру $[\{ M_6 X_{12} \} L_6]^z$. Кластерный иодид ниобия уникален – в этом случае 8 атомов иода координируются к граням октаэдра, образуя кластеры вида $[\{ Nb_6 I_8 \} L_6]^z$.

Ранее нами сообщалось о комплексах $\{ Ta_6 I_{12} \}^{2+}$ с $L = H_2O, CN^-, DMF$ в качестве апикальных лигандов [1]. В данной работе синтезирован полный ряд цианопроизводных $[\{ M_6 X_{12} \} (CN)_6]^{4-}$ (рис. 1) по реакции $K_4[M_6 X_{18}]$ ($M = Nb, Ta; X = Cl, Br$) с Bu_4NCN . Цианогруппы этих кластеров могут быть превращены в изонитрильные лиганды метилированием с помощью CF_3SO_3Me . Впервые также были получены смешанногалогенидные кластеры $[M_6 X_{12} Y_6]^z$ ($Y = Cl, F$) из соответствующих аквакомплексов с помощью $SOCl_2$ и Me_4NF , соответственно.

По реакции $Nb_6 I_{11}$ с tBuNH_2 получен кластер $[\{ Nb_6 I_8 \} ({}^tBuNH_2)_6]$. Соединения охарактеризованы с помощью РСА, ИК-спектроскопии и циклической вольтамперометрии.

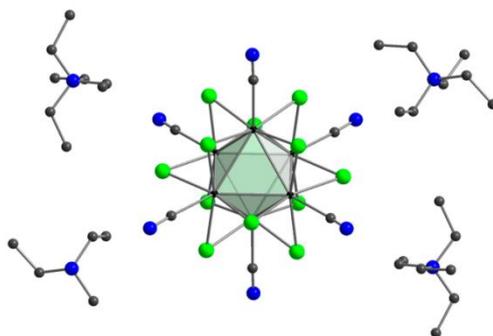


Рисунок 1. Структура кластера $(Bu_4N)_4[M_6X_{12}(CN)_6]$

Благодарности

Работа поддержана Министерством науки и высшего образования Российской Федерации, проект №121031700313-8 и при финансовой поддержке РФФИ (грант 20-33-90010).

Ссылки

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

Стендовые доклады

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СМЕШАННОЛАНТАНОИДНЫЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ С КУКУРБИТУРИЛОМ

Андриенко И.¹, Коваленко Е.¹

¹ Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
Новосибирск, Проспект Академика Лаврентьева, 3, 630090
E-mail: e.a.kovalenko@niic.nsc.ru

Изучено взаимодействие нитратов лантаноидов(III) ($\text{Ln} = \text{Pr}(1), \text{Nd}(2), \text{Sm}(3), \text{Eu}(3), \text{Gd}(4), \text{Tb}(5), \text{Dy}(6), \text{Ho}(7), \text{Er}(8), \text{Yb}(9)$) с органическим макроциклическим кавитандом кукурбит[6]урилом ($\text{C}_{36}\text{H}_{36}\text{N}_{24}\text{O}_{12}$, CB[6]) в кислой среде. Найдены условия для выделения моноядерных комплексов металлов из водных растворов в виде супрамолекулярных аддуктов с CB[6] с общими формулами: $[\{\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{NO}_3)\}_2\text{CB}[6]](\text{NO}_3)_4 \cdot \text{HNO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ для лантаноидов начала ряда $\text{Ln} = \text{Pr}(1), \text{Nd}(2), \text{Sm}(3), \text{Eu}(3), \text{Gd}(4), \text{Tb}(5)$) и $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_8]_2(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{CB}[6] \cdot 2\text{HNO}_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ для лантаноидов конца ряда $\text{Ln} = \text{Dy}(6), \text{Ho}(7), \text{Er}(8), \text{Yb}(9)$.

По данным РСА, в структурах 1-5 наблюдается образование «направленных цепочек», построенных за счет водородных связей из катионных комплексов $[\{\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{NO}_3)\}_2\text{CB}[6]]^{4+}$, вдоль одной из кристаллографических осей (Рис. 1а). В соединениях 6-9 также наблюдается образование направленных цепочек, но здесь молекулы кукурбитурила связаны друг с другом за счет водородных связей образующихся между атомами кислорода порталов и кристаллизационной водой. Таким образом, макроциклы располагаются друг над другом так, что образуется колонна. Аквакатионы лантаноидов $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$ располагаются в пространстве между цепями и не имеют никакого связывания с кукурбитурилом (Рис. 1б).

Проведены реакции пар нитратов лантаноидов Pr-Eu, Nd-Eu, Nd-Tb, Dy-Er, Dy-Tb, Gd-Eu, Gd-Tb, Tb-Eu с CB[6], лантаноиды брались в мольном соотношении $\text{Ln}^1:\text{Ln}^2 = 3:1, 2:1, 1:1$. Полученные кристаллы анализировались методом АЭС ИСП, который показал, что $\text{Ln}^1:\text{Ln}^2$ соответствует мольному соотношению. Изучены флуоресцентные свойства супрамолекулярных соединений 1-9. При УФ облучении твердых образцов соединений 1 и 4 не наблюдается свечения. Однако при добавлении в реакционную смесь 1 и 4 нитратов европия и тербия в соотношении $\text{Ln}^1:\text{Ln}^2 = 3:1, 2:1, 1:1$ наблюдается красное и зеленое свечение различной интенсивности, соответственно.

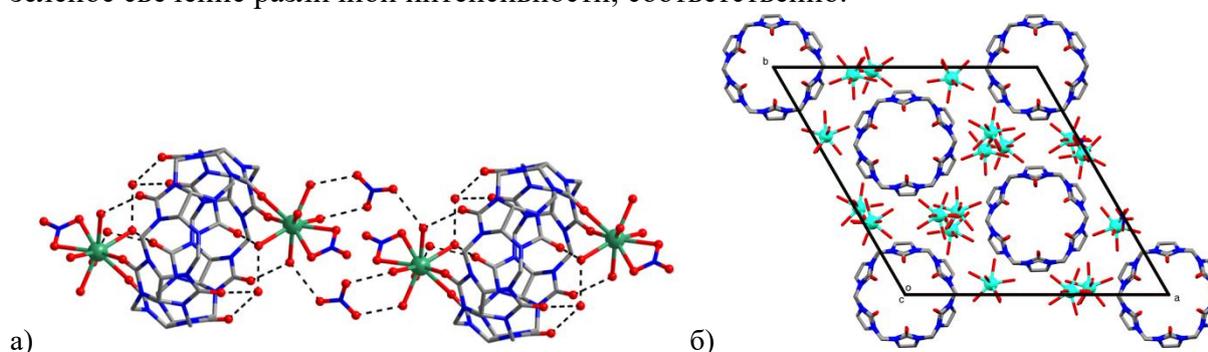


Рисунок 1. Строение «направленных цепочек» в структурах (а) 1-5, (б) 6-9.

Благодарность

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта РФФ № 22-23-00176.

ГИДРИД АЛЮМИНИЯ С АЦЕНАФТЕН-1,2-ДИИМИНОВЫМ ЛИГАНДОМ В РЕАКЦИЯХ ГИДРОБОРИРОВАНИЯ ОКСИДА УГЛЕРОДА (IV)

Базанов А.А.¹, Москалев М.В.¹, Скатова А.А.¹, Федюшкин И.Л.¹

¹ *Институт металлоорганической химии им. Г. А. Разуваева, 603137, Россия, г. Нижний Новгород, ул. Тropicина, д. 49
E-mail: B.Andrey2010@yandex.ru*

Гидриды алюминия, хелатированные объемными лигандами, привлекают большое внимание как восстановители и источники гидрид-ионов в реакциях с ненасыщенными соединениями, E–H кислотами (E = C, N, O, P, S и т.п.), а также малыми молекулами. Некоторые из этих процессов могут рассматриваться как ключевые стадии каталитических циклов трансформации органических субстратов. Так, изучение реакций CO₂ или субстратов, содержащих фрагмент C=O, с β-дикетиминатными гидридами алюминия, привело к созданию на их основе эффективных катализаторов реакций гидроборирования и гидросилилирования [1].

Ранее мы показали возможность внедрения CO₂ по связям Al–H литийалюмогидридного производного [(Ar^{BIG}-bian)AlH₂Li(thf)₄] (**1**) (Ar^{BIG}-bian = 1,2-бис[(2,6-добензгидрил-4-метилфенил)имино]аценафтен) с образованием диформиата [(Ar^{BIG}-bian)Al(μ-OC(H)O)₂Li(thf)₂] (**2**) [2]. В данной работе, нами продемонстрировано гидрирование диформиата **2** боранами, в частности, диметилсульфид борановым комплексом (Рис. 1). Также, в работе изучена реакционная способность **1** и **2** по отношению к некоторым изоэлектронным аналогам диоксида CO₂ (изоцианатам и карбодиимидам), а также аммиаку.

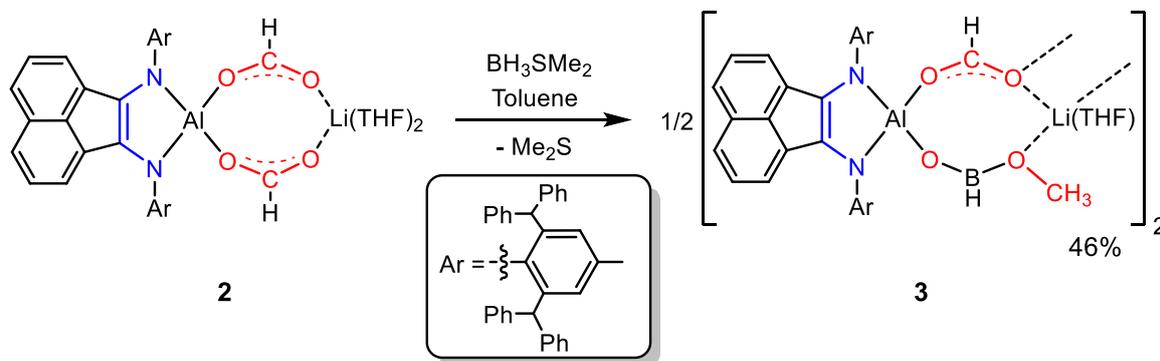


Рисунок 1. Восстановление комплекса **2** диметилсульфид борановым комплексом

Благодарность

Исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ в рамках научного проекта № 20-13-00052.

Ссылки

- [1] Z. Yang, M. Zhong, H.W. Roesky, *JACS*, **2016**, *138*, 2548–2551.
[2] M. V. Moskalev, V. G. Sokolov, T. S. Koptseva, A. A. Skatova, A. A. Bazanov, E. V. Baranov, I. L. Fedushkin, *J. Organomet. Chem.*, 2021, **949**, 121972.

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ БАРИЯ-ЖЕЛЕЗА(III) С АНИОНАМИ МАЛОНОВОЙ КИСЛОТЫ И ЕЁ ЗАМЕЩЕННЫХ АНАЛОГОВ

Блинов Д.О., Воронина Ю.К., Зорина-Тихонова Е.Н., Кискин М.А., Еременко И.Л.

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

E-mail: daniil.blinou@gmail.com

Гетерометаллические *s-3d* координационные соединения обладают набором различных фундаментальных свойств, интересных для исследователей. Одной из приоритетных задач при дизайне таких систем является подбор лигандов, изменение структуры которых позволяет «настраивать» свойства образующихся соединений. В качестве таких лигандов удобно использовать анионы дикарбоновых кислот, в частности, малоновой кислоты и ее замещенных аналогов. Ранее было показано, что варьирование заместителей в метиленовой группе малоновой кислоты позволяет изменять строение и свойства образующихся координационных соединений [1]. Вместе с этим, было получено большое количество данных по синтезу, структурным особенностям и магнитным свойствам малонатных комплексов *3d* металлов, за исключением железа.

В настоящей работе представлены результаты по синтезу и исследованию кристаллической структуры четырех новых гетерометаллических координационных соединений бария-железа(III): $\{[\text{Ba}_2\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_6(\text{OH})_2(\text{Mal})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**1**), $\{[\text{Ba}_2\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_6(\text{OH})_2(\text{EtMal})_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**2**), $[\text{Ba}_2\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_8(\text{OH})_2(\text{cpdc})_4]_n$ (**3**) и $\{[\text{Ba}_3\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_9(\text{cbdc})_6] \cdot 5\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**4**) (Mal^{2-} , EtMal^{2-} , cpdc^{2-} и cbdc^{2-} – анионы малоновой, этилмалоновой, циклопропан-1,1-дикарбоновой и циклобутан-1,1-дикарбоновой кислот, соответственно).

Соединения **1–4** получены при взаимодействии водных растворов нитрата железа(III) и бариевых солей соответствующих кислот. В структуре соединений **1–3** малонат-анионы образуют бисхелатные фрагменты $\{\text{Fe}(\text{RMal})_2\}$ (где R – H или соответствующий заместитель), которые объединяются в биядерный тетраанион $\{\text{Fe}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{RMal})_4\}^{4-}$ двумя мостиковыми гидроксогруппами. Данные тетраанионы связываются в 2D-полимер (для **1**) или 1D-полимеры (для **2** и **3**) при помощи атомов бария. В случае соединения **4** анионы циклобутан-1,1-дикарбоновой кислоты образуют с атомами железа трисхелатные фрагменты, которые связываются между собой атомами бария с образованием 2D-полимерного координационного соединения.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (19-73-10181-П).

Ссылки

[1] Бажина Е.С., Гоголева Н.В., Зорина-Тихонова Е.Н., Кискин М.А., Сидоров А.А., Еременко И.Л., *Журнал структурной химии*, **2019**, *60*, 893.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИАДЕРНЫХ ГИДРОКСОТРИФТОРАЦЕТАТОВ РЗЭ С КУБАНОВЫМ ОСТОВОМ

Бурлакова М.А., Цымбаренко Д.М.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет,
Москва, Ленинские годы 1, стр. 3

E-mail: mariia.burlakova@chemistry.msu.ru

Стабилизация полиядерных комплексов РЗЭ заданной архитектуры производится путем самоконтролируемого гидролиза органической соли РЗЭ в присутствии аминоксодержащих органических лигандов, которые способны проявлять свойства как хелатирующих лигандов, так и слабых органических оснований благодаря близость констант основности для амина и кислотности для карбоновой кислоты (например, $pK_b = 3.8$ для диэтилентриамин и $pK_a = 0.5$ для трифторуксусной кислоты Tfа). Способность ионов РЗЭ вступать в самокаталитические реакции позволяет стабилизировать соединения с дикарбаматными лигандами, полученными *in situ* путем взаимодействия координированного к иону РЗЭ амина с углекислым газом [1].

В рамках данной работы в условиях самоконтролируемого гидролиза при взаимодействии трифторацетатов РЗЭ с раствором диэтилентриамин (deta) на воздухе получены полиядерные гидроксокомплексы различного состава, включающие в себя кубановые фрагменты $\{Ln_4(\mu_3-OH)_4\}^{8+}$ ($Ln = La-Dy$). Полученные соединения охарактеризованы методами РСА, РФА и ИК-спектроскопии. Для изучения процессов, протекающих в растворе при образовании полиядерных кластеров РЗЭ, был использован метод полного рентгеновского рассеяния с анализом функции парного распределения (PDF). Показана чувствительность данного метода к структуре образующегося гидроксо-кластера (рис.1), а также его элементному составу [2].

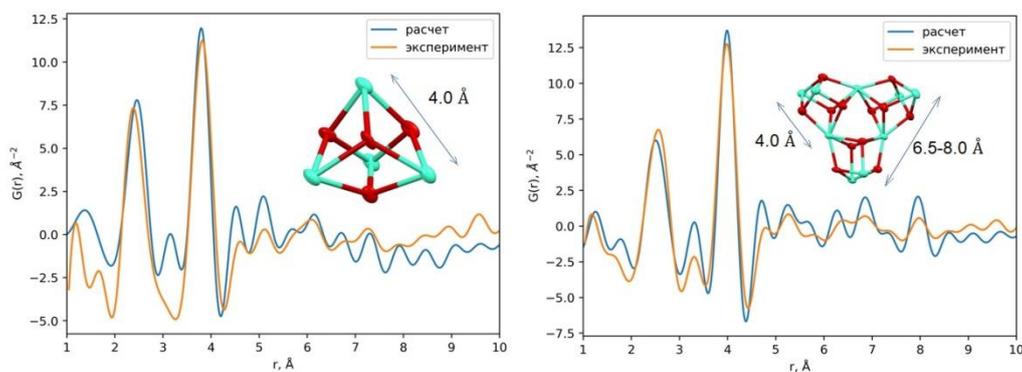


Рисунок 1. Сравнение расчетных и экспериментальных функций парного распределения $G(r)$ для комплекса $[Dy_4(OH)_4(tfa)_2(deta)_4(detadH)_2](tfa)_4 \cdot nH_2O$ (слева) и комплекса $[Pr_9(OH)_{12}(tfa)_{11}(deta)_6(detadH)_2](tfa)_2 \cdot (2+n)H_2O$ (справа).

Благодарность

Работа выполнена при поддержке РФФ, грант № 22-73-10089

Ссылки

[1] Д.М. Цымбаренко, Д.И. Гребенюк, М.А. Бурлакова, А.С. Шуркина, *Коорд. Химия*, **2022**, *48*, 164-172

[2] Tsymbarenko D., Grebenyuk D., Burlakova M., Zobel M., *J. Appl. Cryst.*, **2022**, *55*, 890-900

ИОДИДНЫЕ И ПОЛИИОДИДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ Sb(III) И Bi(III) С ГИДРОКСИПИПЕРИДИНАМИ

Васильев А.А.¹, Быков А.В.¹, Шестимерова Т.А.¹, Гончаренко В.Е.¹, Лысенко К.А.¹,
Шевельков А.В.¹

¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет,
Москва, Ленинские горы 1, стр.3

E-mail: ArsAV2003@yandex.ru

В последние 10 лет активно исследуются светопоглощающие материалы на основе гибридных галогенметаллатов. Сейчас эффективность таких солнечных элементов превышает 25%. В основном используются соединения свинца, которые, однако, обладают высокой токсичностью и низкой устойчивостью. Решением этих проблем может быть замена Pb(II) электронными аналогами – Sb(III) и Bi(III).

Иодидные соединения сурьмы и висмута с органическими катионами, помимо светопоглощающих и полупроводниковых свойств, могут проявлять нелинейно-оптическую активность или люминесцентные свойства [1]. Основным требованием к материалам-кандидатам является небольшая ширина запрещенной зоны, которая уменьшается при увеличении размерности структуры аниона. Этого добиваются, варьируя условия синтеза и подбирая катионы, например, организующие структуру за счет темплатного эффекта. Использование аминоспиртов в синтезе галогенметаллатов позволяет задействовать в формировании системы слабых взаимодействий две функциональные группы, не увеличивая заряд катиона. В данной работе в качестве катионов были выбраны 3- и 4-гидроксипиперидины (3- и 4-НОРip). Мы показали, что для катионов гидроксипиперидиния из растворов йодоводородной кислоты образуются не обычные биядерные, а сразу тетрадерные галогенметаллаты (x-НОРip)[M₄I₁₆] (M = Sb, Bi), в которых по четыре октаэдра M₆, сочленены общими гранями. Еще одним подходом к увеличению размерности анионной подструктуры является использование мостиковых молекул галогена: было получено два комплекса с общей формулой (3-НОРipH)₃{[M₂I₉](I₂)}, в которых дискретные биядерные анионы [M₂I₉]³⁻ связаны галогенной связью с мостиковыми молекулами I₂, образуя бесконечные цепи. Рост концентрации кислоты и увеличение количества I₂ в растворе, в зависимости от условий, может приводить как к кристаллизации комплексов, сочетающих моноядерные [M₆]³⁻ и I₃⁻, так и к формированию полиядерных анионов различного строения, а также 1D-анионов {M₅}²⁻. Полученные соединения охарактеризованы структурно, исследована их термическая устойчивость, для некоторых соединений получены спектры диффузного отражения, строение полииодидных фрагментов подтверждено данными КР-спектроскопии.

Благодарность

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант № 20-03-00280.

Ссылки

[1] Dennington A.J., Weller M.T., *Dalt. Trans.*, **2018**, 47, 10, 3469-3484.

ПИРАЗОЛО[1,5-а][1,10]ФЕНАНТРОЛИНЫ И ФОСФИНАМИДЫ – НОВЫЕ ЛИГАНДЫ ДЛЯ СИНТЕЗА КОМПЛЕКСОВ Mn(II)

Виноградова К.А.^{1,2}, Малахова Ю.А.¹, Первухина Н.В.¹, Наумов Д.Ю.¹,
Санникова В.А.³, Воробьёв А.Ю.³

¹ Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН,
Новосибирск, пр. ак. Лаврентьева 3

² Новосибирский государственный университет, Новосибирск, ул. Пирогова

³ Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова СО РАН,
Новосибирск, пр. ак. Лаврентьева 9

E-mail: kiossarin@mail.ru, y.malakhova@gsu.ru

В последнее десятилетие возрастает интерес к синтезу и исследованию комплексов марганца(II). С одной стороны, этот металл является сравнительно недорогим, а, с другой, его координационные соединения могут обладать интересными магнитными и люминесцентными свойствами. При этом люминесцентные свойства соединений Mn(II) сильно зависят от его окружения. Например, комплексы с тетраэдрическим Mn²⁺ демонстрируют интенсивную зелёную эмиссию, пяти- и шестикоординированный Mn²⁺ может обладать голубой люминесценцией, если она обусловлена эмиссией координированного лиганда, и октаэдрический Mn²⁺ – может люминесцировать за счёт низкоэнергетических *d-d* переходов, что и приводит к люминесценции в красной области. Фенантролин и многочисленные его производные являются широко используемым классом хелатных лигандов для синтеза различных люминесцирующих одноядерных и полиядерных комплексных соединений. В данной работе была использована новая двухстадийная методика, которая приводит к получению производных пиразоло[1,5-а][1,10]фенантролина, которые могут использоваться как хелатные лиганды. При этом может происходить практически неограниченная функционализация 2 и 3 положений в пиразольном цикле различными заместителями в зависимости от использованного непредельного кетона [1] (рис.1).

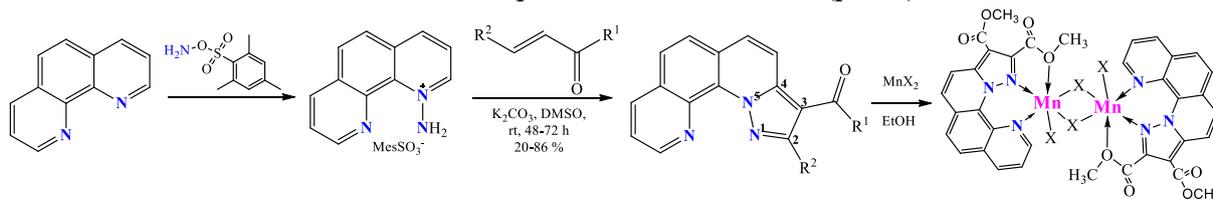


Рисунок 1. Синтез пиразоло[1,5-а][1,10]фенантролинов и двухъядерных комплексов Mn(II)

По реакции полученных пиразоло[1,5-а][1,10]фенантролинов с галогенидами марганца(II) в этанольных растворах были получены двухъядерные комплексы Mn(II), в которых ион марганца находится в октаэдрическом окружении (рис.1).

Благодарность

"Исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ, проект № 22-73-00255"

Ссылки

[1] Sannikova V.A., Filippov I.R., Karmatskikh O.Y., Panfilov M. A., Andreev R.V., Vorob'ev A.Yu. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, 2020, 56, 1042.

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА НОВЫХ ТЕТРАЯДЕРНЫХ СЕЛЕНОИОДИДОВ ВАНАДИЯ С ЯДРОМ $\{V_4OSe_8I_6\}$

Галиев Р.Р.¹

¹ *Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН,
Новосибирск, Проспект Академика Лаврентьева 3
E-mail: galiev@niic.nsc.ru*

Халькогалогенидами переходных металлов называют соединения состава $M_xQ_yHal_z$ (M = переходный металл, $Q = O, S, Se, Te$, $Hal = F, Cl, Br, I$). Халькогалогениды описаны для широкого ряда переходных металлов, разных сочетаний халькоген-галоген, различной нуклеарности и размерности. Из-за большого разнообразия сочетаний элементов, типов координационного массива и широкого диапазона нуклеарностей, халькогалогениды переходных металлов являются очень большим классом соединений и характеризуются соединениями с самыми различными структурами и свойствами. Для разных металлов халькогалогениды изучены неравномерно и для ванадия долгое время единственным хорошо изученным халькогалогенидом оставался комплекс $V_4S_9Br_4$, у которого были описаны интересные магнитные и термические свойства [1].

Слабая изученность халькогалогенидов ванадия привлекла наше внимание и мы начали работы по поиску новых соединений. В системе V-O-Se-I нами был получен первый молекулярный O-центрированный тетраядерный селеноиодид ванадия с формулой $V_4OSe_8I_6 \cdot I_2$ [2]. Исследования методом монокристалльного РСА показали, что в центре тетраядерного комплекса находится ядро V_4O , в котором атомы ванадия расположены по вершинам искажённого тетраэдра вокруг кислорода и между собой атомы ванадия связываются мостиковыми μ_2 -(Se₂) и μ_2 -I группами, оставшиеся координационные места заполняются терминальными I. Впоследствии была получена серия новых комплексов различной размерности содержащих аналогичный тетраядерный фрагмент: 0D – $V_4OSe_8I_6 \cdot I_2$ (β), $V_4OSe_8I_6 \cdot C_5N_2H_8$, 1D – $V_4OSe_8I_5$, 2D – $V_4OSe_6I_3$ и соединение, совмещающее два структурных фрагмента с гибридной структурой – $[VSe_4]_4[V_4OSe_8I_6] \cdot 2I_2$.

В ходе работы были оптимизированы синтезы некоторых из представленных соединений, изучены кристаллические структуры и физико-химические свойства. Квантовые расчёты методом DFT для молекулярного комплекса показали отсутствие связей V-V в тетраядерном фрагменте, а магнитные измерения подтвердили парамагнитную природу некоторых из соединений.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 21-13-00274).

Ссылки

- [1] Mironov Y.V., Yarovoi S.S., Naumov D.Y., Kozlova S.G., Ikorsky V.N., Kremer R.K., Simon A., Fedorov V.E, *J. Phys. Chem. B*, **2005**, *109*, 23804 – 23807
[2] Artemkina S.B., Galiev R.R., Poltarak P.A., Komarov V.Y., Gayfulin Y.M., Lavrov A.N., Fedorov V.E., *Inorg. Chem.*, **2021**, *60*, 17627 – 17634

АМИДИНЫ НА ОСНОВЕ НИДО-КАРБОРАНА В РЕАКЦИЯХ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ С СОЛЯМИ ЖЕЛЕЗА(II)

Городецкая Н.А.^{1,2}, Богданова Е.В.^{1,2}, Стогний М.Ю.^{1,2}, Сиваев И.Б.²

¹ МИРЭА – Российский технологический университет,

Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, Москва

² Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова, РАН, Москва

E-mail: alegorna@mail.ru

нидо-Карборан и его производные, благодаря своим необычным свойствам и, в первую очередь, трехмерной π -ароматичности, являются перспективными лигандами для синтеза металлокомплексов различных типов на их основе [1]. При этом боковой заместитель, введенный в остов нидо-карборана, позволяет варьировать как свойства самого лиганда, так и влиять на состав образующегося металлокомплекса.

Ранее было показано, что использование в качестве лигандов производных нидо-карборана, содержащих амидиновый фрагмент, позволяет получать металлокомплексы, в которых боковой заместитель координируется с металлом-комплексобразователем по η^5 : κ^1 -N- или по η^5 : κ^2 -N,N'-типам [2].

В данной работе нами изучено комплексообразование нидо-карборансодержащих амидинов с солями железа(II) и показано, что в этом случае образуются только устойчивые бис(дикарболлидные) комплексы железа(II).

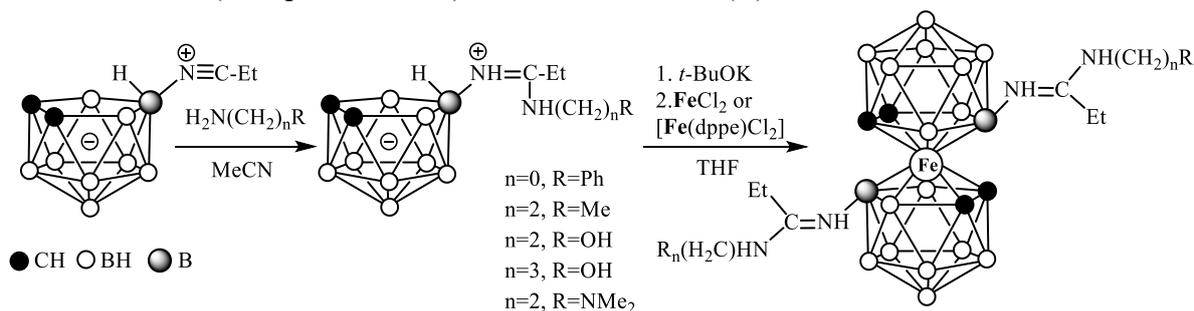


Рисунок 1. Комплексообразование амидинов на основе карборана с солями железа(II)

Структура образующихся комплексов железа(II) подтверждена методом рентгеноструктурного анализа.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (грант №21-73-10199)

Ссылки

[1] Grimes R. N., Carboranes, Academic Press, London, **2016**, 711-903.

[2] Stogniy M.Yu. et al., *Dalton Trans.*, **2021**, 50, 4967–4975.

ГОМО- И ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ПОЛИЯДЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ d¹⁰ МЕТАЛЛОВ С 1,5-ДИАЗА-3,7-ДИФОСФАЦИКЛООКТАНАМИ

Даянова И.Р.¹, Стрельник И.Д.¹, Мусина Э.И.¹, Карасик А.А.¹

¹Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанский научный центр РАН, г. Казань, ул. Академика Арбузова, дом 8
E-mail: dayanova_ira@mail.ru

Комплексы переходных металлов подгруппы меди привлекают большое внимание благодаря своим богатым фотофизическим свойствам, обусловленным многообразием структурных мотивов. Возможность сочетания Au^I/Cu^I, Au^I/Ag^I или Cu^I/Ag^I металлов в ядре комплекса существенно обогащает структурное разнообразие, и как правило, приводит к увеличению интенсивности люминесценции [1,2]. Целью настоящего исследования является создание люминесцентных гомо- и гетерометаллических комплексов Cu^I и Au^I/Cu^I с P-пиридилэтилзамещенными 1,5-диаза-3,7-диазадифосфациклооктанами.

В качестве исходных металлолигандов были получены биядерные комплексы меди (I) **1**, **2** и золота (I) **3**, **4** с P,P-пиридилэтилзамещенными 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктанами. При взаимодействии биядерных P,P-мостиковых комплексов **1** - **4** с 4 эквивалентами иодида меди (I) были получены гексаядерные комплексы **5** и **6** с уникальной структурой M₂Cu₄I₆ ядра.

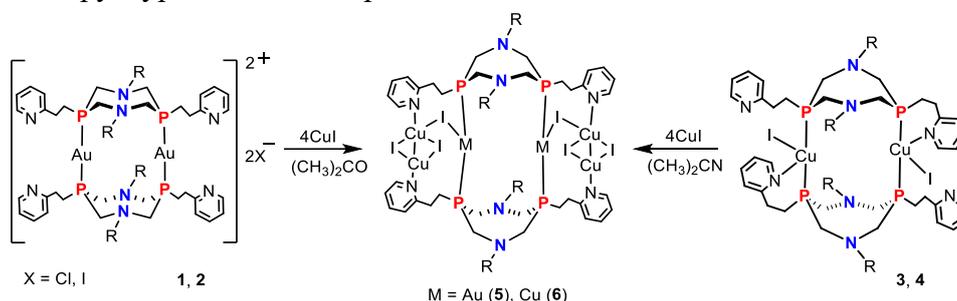


Схема 1. Синтез гексаядерных комплексов

Гетерометаллический комплекс **5** проявляет интенсивную фосфоресценцию в синезеленой области спектра с максимумом при 463 нм. Для кристаллосольвата комплекса **6** характерна монополосная синяя эмиссия с максимумом при 489 нм. После потери растворителя, в спектрах эмиссии новой кристаллической фазы регистрируется 2 полосы эмиссии с максимумами 489 нм, и 615 нм, люминесценция этого комплекса визуализируется как белая.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 22-13-00147.

Ссылки

- [1] Rong, M. K.; Holtrop, F.; Slootweg, J. C.; Lammertsma, K., *Coord. Chem. Rev.*, **2019**, 382, 57–68.
[2] Calhorda, M. J.; Ceamanos, C.; Crespo, O.; Gimeno, M. C.; Laguna, A.; Larraz, C.; Vaz, P. D.; Villacampa, M. D., *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 8255–8269.

СИНТЕЗ И СТРУКТУРА КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ 3d-МЕТАЛЛОВ С АЦИЛГИДРАЗОНАМИ НА ОСНОВЕ МЕТОКСИБЕНЗГИДРАЗИДОВ

Дзибло У.Д.¹, Матюхина А.К.¹, Зорина-Тихонова Е.Н.¹, Кононенко К.Н.², Зубенко А.А.², Еременко И.Л.¹, Кискин М.А.¹

¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия
Москва, Ленинский проспект 31

²Северо-Кавказский зональный научно-исследовательский ветеринарный институт-филиал
ФГБНУ ФРАНЦ, 346421, Россия, г. Новочеркасск, Ростовское шоссе, дом 0.

U.dzib@yandex.ru, ezorinatikhonova@gmail.com

Все большее внимание в области медицинской химии отводится ацилгидразоновым лигандам благодаря широкому спектру проявляемой ими биологической активности, например, антибактериальной, противогрибковой и противовирусной, цитотоксичности в отношении клеток рака, противовоспалительной и пролиферативной активности, а также возможности выступать в качестве антиоксидантов [1]. Получение координационных соединений с ацилгидразонами позволяет варьировать фармакологические свойства соединений [2,3], а также, в случае парамагнитных металлов, добиться проявления магнитных свойств, например для таргетной доставки препарата.

Именно поэтому целью данной работы было получение ацилгидразонов с метоксибензгидразидным фрагментом (схема 1) и комплексов 3d-металлов (Mn^{II} , Fe^{III} , Co^{II} , Cu^{II}) на их основе.

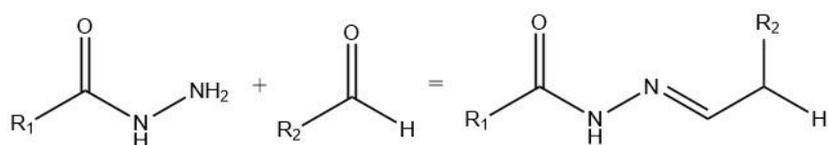


Схема 1. Синтез ацилгидразонов (R_1 , R_2 – ароматические фрагменты)

Была изучена зависимость строения комплексов от используемого лиганда и бактериостатическая активность представленных ацилгидразонов и комплексов в условиях *in vitro*.

При помощи *ab initio* расчетов было установлено, что комплекс $Co(II)$ с (2-метоксибензилиден)-3-метоксибензгидразидом обладает магнитной анизотропией типа «легкая ось» ($D = -31.4 \text{ см}^{-1}$) и потенциально может проявлять свойства молекулярного магнетика.

Благодарность

Работа была выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ 22-73-10199.

Ссылки

- [1] P.C. Sharma, D. Sharma, N. Saini et al. *Materials Today Chemistry*. **2020**. 18. 100349–100370;
- [2] A.Z. El-Sonbati, W.H. Mahmoud et al. *Applied Organometallic Chemistry*. **2019**. e5048–5064;
- [3] S. Delaney, M. Pascaly, P.K. Bhattacharya et al. *Inorganic Chemistry*, **2002**, 41, 1966.

НАНОКОМПОЗИЦИОННЫЙ АДГЕЗИВ ДЛЯ СКЛЕИВАНИЯ ПОДЛОЖЕК ИЗ АЛЮМИНИЯ

Додонов В.А., Вилков И.В., Обьедков А.М.

*Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН
Нижний Новгород, ул. Тropicина. 49, 603137.
E-mail: dodonov@iomc.ras.ru*

Клеевое соединение обладает рядом преимуществ по сравнению с традиционной механической сборкой и во многих случаях может ее заменить. Клеи удобны в использовании и позволяют соединять как одинаковые, так и разнородные подложки причем в легко автоматизируемом режиме. Однако, трудности при склеивании пластиков с низкой поверхностной энергией, а также низкая предельная температура размягчения ограничивают применение клеевых композиций.

В качестве решения этих проблем в настоящей работе в качестве микродобавок в клеевые композиции предлагается использование нанодисперсного наполнителя на основе многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) декорированных наночастицами или сплошными покрытиями карбида титана. В докладе представлены результаты исследований закономерностей формирования на поверхности МУНТ, с использованием метода осаждения из паровой фазы металлоорганического соединения титана, наночастиц или сплошных покрытий карбида титана. Синтезированные гибридные материалы охарактеризованы с помощью различных физико-химических методов анализа. В докладе сообщается о положительном влиянии малых добавок гибридных материалов в акрилатный адгезив на параметры склеивания подложек из алюминия.

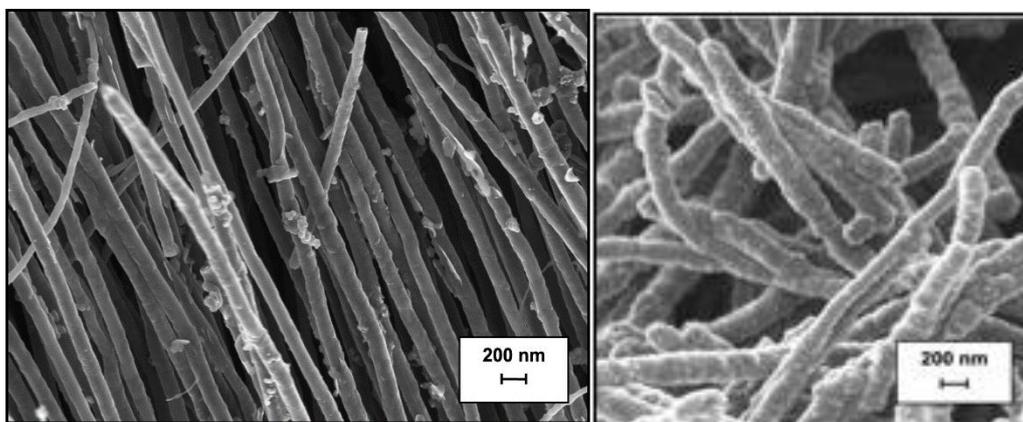


Рисунок 1. РЭМ микрофотография исходных МУНТ (слева). РЭМ микрофотография композита TiC/МУНТ (справа).

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента МК-1926.2022.1.3.

МЕТАЛЛОФИЛЬНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В КАРБОКСИЛАТНЫХ КОМПЛЕКСАХ СЕРЕБРА

Долгушин Ф.М., Баравиков Д.Е.

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

E-mail: fmdolgushin@gmail.com

Изучение металофильных взаимодействий представляет интерес для лучшего понимания свойств молекул и способов их ассоциации в кристаллическом состоянии. В ряду соединений металлов 11-й группы подробно изучены ауروفильные и купрофильные взаимодействия, однако роль аргентофильных взаимодействий остается в поле дискуссии [1]. Хорошо известна склонность комплексов серебра к формированию димерных и полиядерных кластеров в кристаллическом состоянии. Во всех соединениях серебра наблюдаются сокращенные расстояния между металлическими центрами в диапазоне 2.6-3.1 Å. Целью данной работы является экспериментальное и теоретическое изучение роли аргентофильных взаимодействий на комплексообразование и стабилизацию кристаллической упаковки в ряду карбоксилатных комплексов (бензоат, пентафторбензоат, цитрат, фуруат и др.) серебра с N-донорными лигандами (пиридин и 4,4'-бипиридин).

На основании квантово-химических расчетов (wB97M-D3BJ/x2c-TZVPP/IORA уровень теории) продемонстрировано, что взаимодействие Ag-Ag в изученных системах характеризуется не только дисперсионным вкладом, но имеет значимую орбитальную составляющую. На примере димерных молекул производных бензойной кислоты (R = Li, NH₂, OH, CH₃, H, F, CN, NO₂) установлена зависимость расстояния серебро-серебро от электронного строения карбоновых кислот. Проведен QTAIM анализ экспериментальной и расчетной функции электронной плотности в области пространства между атомами серебра.

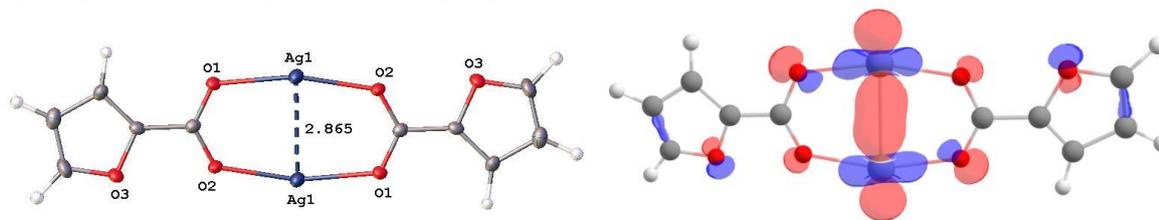


Рисунок 1. Молекулярная структура димера фуруата серебра (слева) и визуализация ВЗМО-19.

Благодарность

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ № 22-13-00175.

Ссылки

[1] H. Schmidbaur, A. Schier, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, 54, 746.

БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ КОМПЛЕКСОВ IV МЕТАЛЛОВ

Еременко И.Л.¹, Баравиков Д.Е.^{1,2}, Луценко И.А.¹, Кошенкова К.А.¹, Кискин М.А.¹

¹ Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
Москва, Ленинский проспект 31

² РХТУ им. Д.И. Менделеева, 125047, Москва, Миусская пл, 9
E-mail: ilerem@igic.ras.ru

В медицинской практике широко используются металлосодержащие препараты, в первую очередь, Pt-содержащие лекарства, демонстрирующие высокую противораковую активность. В последние два десятилетия усилия исследователей направлены на развитие синтетических путей и биологических исследований «неплатиновых» противоопухолевых агентов на основе эссенциальных металлов. Такой поворот обусловлен как поиском более дешевых препаратов, так и необходимостью уменьшения их токсических свойств. В связи с этим становятся актуальными соединения на основе металлов группы IV (Cu, Ag, Au), обладающие не только хорошими антибактериальными, но и антипролиферативными свойствами.

Нами были синтезированы новые комплексы Ag(I) с индолкарбоновой (Hind) [Ag(ind)]₂ (**1**, рис. 1а), 2-фуранкарбоновой (Hfur) [Ag(fur)]₂ (**2**), бензойной (Hbenz) кислотами и пиридином (py) [Ag(benz)(py)]₂ (**3**, рис. 1б); ионный комплекс Au(III) состава (H₂phen)[AuCl₄]Cl (**4**), включающий плоско-квадратный анион [AuCl₄]⁻ и редкую дважды протонированную форму фенантролина (H₂phen)²⁺, а также моноядерные комплексы меди(II) с 1,10-фенантролином (phen) и неокупроином (neoc) состава [Cu(fur)₂L] (L = phen (**5**), neoc (**6**)).

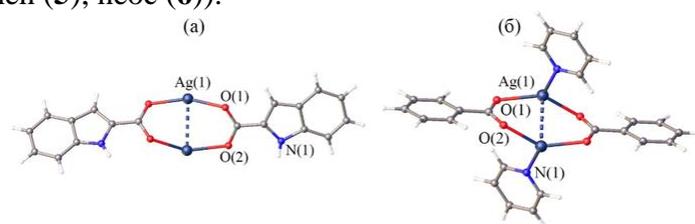


Рисунок 1. Молекулярные структуры комплексов **1** (а) и **3** (б).

Результаты биологической активности **1-3 in vitro** в отношении непатогенного (модельного для палочки Коха) штамма *Mycobacterium smegmatis*, вирулентного *Mycobacterium tuberculosis* (H37Rv) и целого ряда Г(+) и Г(-) бактерий продемонстрировали высокую эффективность по подавлению их жизнеспособности. Анализ полученных профилей цитотоксичности **4** в отношении раковых линий CCRF-CEM (лейкемия) и A2780 (рак яичника) показал с одной стороны схожесть с активностью *цис*-платина, а с другой - эффективность в отношении резистентных линий, что свидетельствует о высокой противоопухолевой активности **4** в сочетании с низкой токсичностью для здоровых клеток первичной культуры дермальных фибробластов человека. Для комплексов Cu(II) **5** и **6** установлена биологическая эффективность как против микобактериального штамма *M. smegmatis*, так и высокая антиканцерогенная активность в отношении аденокарциномы яичника (SCOV3).

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке - РФФ 22-13-00175.

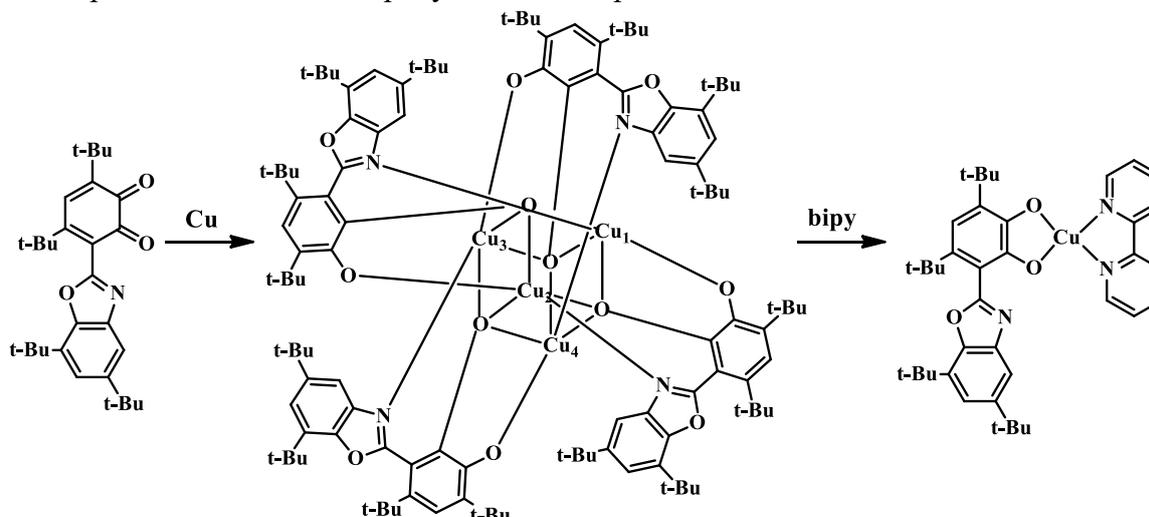
СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ТЕТРАЯДЕРНОГО КОМПЛЕКСА МЕДИ НА ОСНОВЕ О-ХИНОНБЕНЗОКСАЗОЛЬНОГО ЛИГАНДА

Жеребцов М.А.^{1,2}, Арсеньев М.В.^{1,2}, Баранов Е.В.¹, Чесноков С.А.¹, Черкасов В.К.^{1,2}

¹ Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН,
Нижний Новгород, ул. Тропинина 49

² Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород, проспект Гагарина 23
E-mail: maxzen3108@mail.ru

Среди известных многоядерных кластеров распространенными являются четырехъядерные комплексы меди (II) с кубановым ядром Cu_4O_4 . Подобные соединения представляют особый интерес для исследователей в качестве молекулярных магнетиков [1], наноконтейнеров и катализаторов некоторых процессов [2], а также объектов кристаллической инженерии [3]. К настоящему времени известен обширный ряд работ кубановых комплексных соединений меди с лигандами различного типа, не имеющих стерических затруднений в бензольном кольце. В данной работе описан синтез тетраядерного комплекса меди (II) с кубановым ядром Cu_4O_4 ([4+2] типа) на основе пространственно-экранированного *o*-бензохинона, содержащего замещенный бензоксазольный заместитель. Показана возможность разрушения данного полиядерного соединения в присутствии донорного лиганда.



Пространственно-экранированный *o*-бензохинон синтезирован по реакции окислительной конденсации из 3,5-ди-*трет*-бутил-2,3-дигидроксибензальдегида со стерически затрудненным *o*-аминофенолом.

Благодарность

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-90062.

Ссылки

- [1] Das K., Mondal T. K., Garribba E., Fondo M., Sinha C., Datta A. *Inorg Chim Acta.*, **2014**, *413*, 194-202
- [2] Buchwalter P., Rose J., Braunstein P. *Chem. Rev.*, **2015**, *115*, 28-126
- [3] Nayak M., Jana A., Fleck M., Hazra S., Mohanta S. *Cryst. Eng. Comm.*, **2010**, *12*, 1416-1421

СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА 9,12-ДИБРОМ-ОРТО-КАРБОРАНА

Жидкова О.Б., Сиваев И.Б., Брегадзе В.И., Супоницкий К.Ю.

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова (ИНЭОС РАН),
Москва, ул. Вавилова, д. 28, стр. 1.
E-mail: Zolga57@mail.ru

Икосаэдрические карбораны $C_2B_{10}H_{12}$ представляют интерес для самых разных областей – от медицинской химии до создания новых материалов [1]. Хотя карборановый каркас содержит десять атомов бора и всего два атома углерода, СН-группы карборанов проявляют свойства слабых кислот, что делает их доступными для функционализации с использованием богатого арсенала органической химии. Поэтому большинство способов модификации карборанов связано с замещением атомов углерода. Наиболее изученными реакциями замещения у атомов бора являются реакции галогенирования. Несмотря на то, что бромирование карборанов было впервые описано еще в середине 1960-х годов [2], химия бромпроизводных карборанов изучена в гораздо меньшей степени по сравнению с йодпроизводными. Тем не менее в последнее время наблюдается рост интереса к бромпроизводным карборанов в связи с их использованием в реакциях кросс-сочетания и изучением межмолекулярных взаимодействий с образованием водородных и галогенных связей [3]. В этой работе мы описываем синтез 9,12-дибром-орто-карборана и его характеристики с помощью ЯМР-спектроскопии и монокристаллической рентгеновской дифракции [4].

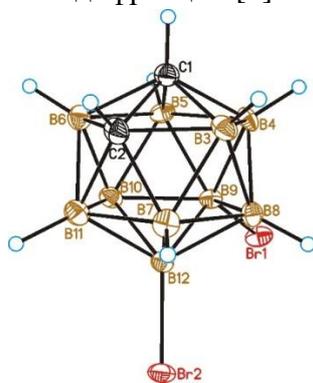


Рисунок 1. Общий вид 9,12-Br₂-орто-C₂B₁₀H₁₀ с нумерацией атомов. Тепловые эллипсоиды рисуются с вероятностью 50%.

Благодарность

Исследование было проведено при финансовой поддержке Министерства науки и Высшего образования Российской Федерации, Соглашение № 075-15-2021-1027 от 04.10.2021.

Ссылки

- [1] R.N. Grimes. Carboranes, 3rd ed.; Academic Press: London, UK, 2016, p. 283.
- [2] H.D. Smith, T.A. Knowles, H. Schroeder, *Inorg. Chem.*, **1965**, 4, 107.
- [3] X. Mu, M. Hopp, R.M. Dziejczak, M.A. Waddington, A.L. Rheingold, E.M. Sletten, J.C. Axtell, A.M. Spokoyny, *Organometallics*, **2020**, 39, 4380.
- [4] O.B. Zhidkova, A.A. Druzina, S.A. Anufriev, K.Yu. Suponitsky, I.B. Sivaev, V.I. Bregadze, *Molbank*, **2022**, 1, M1347.

СИНТЕЗ ПОЛИАДЕРНОГО САЛИЦИЛГИДРОКСИМАТНОГО 12-МС-4 МЕТАЛЛАМАКРОЦИКЛИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА

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

Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН,
г. Нижний Новгород, ул. Тропинина, 49
E-mail: kudgs@mail.ru

Металлакраны (МС) представляет собой уникальный класс полиядерных металлмакроциклических комплексов на основе гидроксамовых кислот, образующихся чередованием $[M-N-O]_n$ фрагментов, и отличающихся огромным разнообразием структур [1-4]. Салицилгидроксамовая кислота, на основе которой были впервые описаны в 1989 г. металлакраны, до сих пор часто используется в качестве дитопного лиганда, связывающего ионы 3d-металлов в 12-МС-4 металлмакроцикл за счет N,O- и O,O- донирования. На данный момент салицилгидроксиматное семейство металлакранов представлено гомометаллическими комплексами V(V), Cr(III), Mn(II)/Mn(III), Fe(III), Co(II)/Co(III), Ni(II), Cu(II) и Zn(II) и гетерометаллическими Ni(II)/Mn(III), Cu(II)/Fe(III), Mn(III)/Cu(II) комплексами.

Реакция салицилгидроксамовой кислоты с ацетатом меди (II) в присутствии основания Bu_4NOH приводит к образованию труднорастворимого металлмакроциклического комплекса состава $(Bu_4N)_2Cu_5(shi)_4 \cdot 2H_2O$ (рис.1). Структура определена методом РСА (рис. 2).

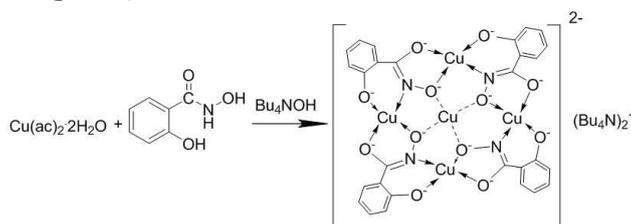


Рисунок 1. Схема синтеза 12-МС-4 комплекса.

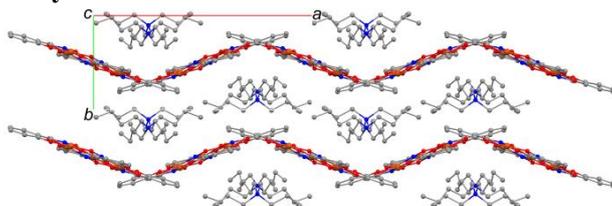


Рисунок 2. Фрагмент кристаллической упаковки комплекса $(Bu_4N)_2Cu_5(shi)_4 \cdot 2H_2O$.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект № 18-13-00356.

Ссылки

- [1] Bodwin J.J., Cutland A.D., Malkani R.G., Pecoraro V.L. *Coord. Chem. Rev.* **2001**, 216-217, 489-512.
- [2] Mezei G., Zaleski C.M., Pecoraro V.L. *Chem. Rev.* **2007**, 107, 4933-5003.
- [3] Ostrowska M., Fritsky I.O., Gumienna-Kontecka E., Pavlishchuk A.V. *Coord. Chem. Rev.* **2016**, 327-328, 304-332.
- [4] Pavlyukh Y., Rentschler E., Elmers H.J., Hubner W., Lefkidis G. *Phys. Rev.*, **2018**, B97, 214408.

КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ МЕДИ(II) С 3-АРИЛИДЕН-1-ПИРРОЛИНАМИ

Зверева О.В.¹, Воронина Ю.К.¹, Зорина-Тихонова Е.Н.¹, Еременко И.Л.¹

¹ *Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
Москва, Ленинский проспект 31*

E-mail: lesja.zvereva@gmail.com, juliavoronina@mail.ru

Одним из наиболее привлекательных классов гетероциклических соединений являются производные пирролина, что обусловлено биологической активностью соединений этого класса. Известно, что пирролиновый цикл входит в состав множества природных и синтетических биологически активных соединений [1]. Одним из способов дизайна соединений с заданными свойствами является получение координационных соединений, сочетание свойств металлов и лигандов в которых способно как давать кооперативный эффект, так и приводить к новым, совершенно неожиданным свойствам. Данная работа посвящена синтезу координационных соединений меди (II) с производными пирролина в качестве лигандов как потенциальных компонент новых лекарственных средств различного спектра действия.

В ходе работы были получены и охарактеризованы методом РСА комплексные соединения меди(II) с (E)-4-(4-хлорбензилиден)пирролином (Cl-bp), (E)-4-(4-бромбензилиден)пирролином (Br-bp) и (E)-4-(4-этоксibenзилиден)пирролином (EtO-bp): молекулярные моноядерные комплексы $[\text{Cu}(\text{Cl-bp})_2(\text{NO}_3)_2]$ (1) и $[\text{Cu}(\text{EtO-bp})_2(\text{CF}_3\text{COO})_2]$ (2), линейные полимерные комплексы $[\text{Cu}(\text{Cl-bp})_2(\text{CF}_3\text{COO})_2]_n$ (3) и $[\text{Cu}(\text{Br-bp})_2(\text{CF}_3\text{COO})_2]_n$ (4). Изучено влияние строения пирролинового лиганда и аниона используемой кислоты и нековалентных взаимодействий между ними на строение полученных комплексов.

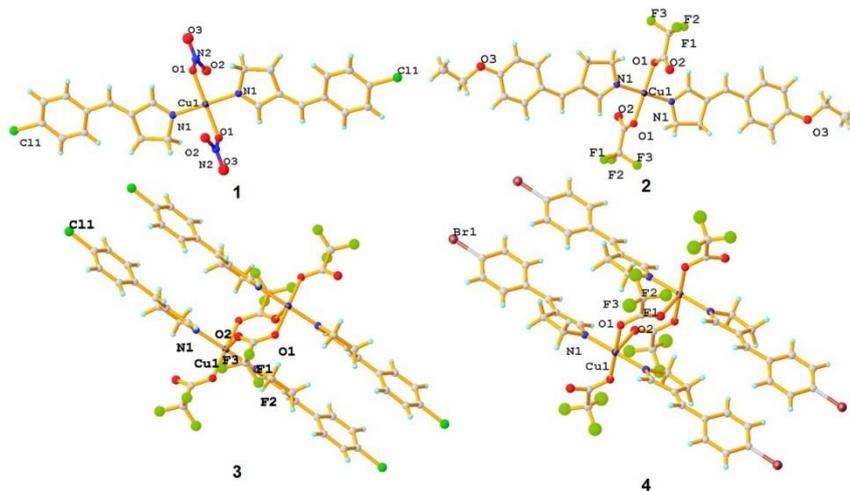


Рисунок 1. Структура соединений 1,2, 3 и 4 в кристаллах

Благодарность

Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда, проект № 22-73-10192

Ссылки

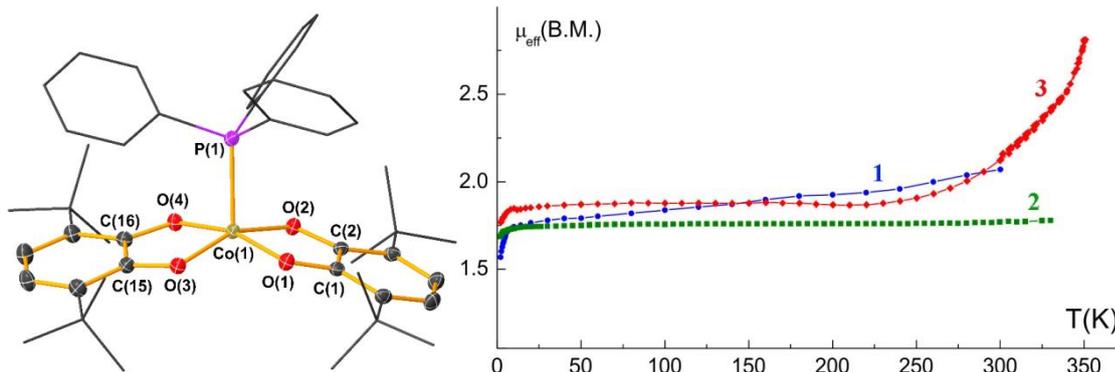
[1] A.V. Smolobochkin, A.S. Gazizov, A.S. Melyashova, J. K. Voronina, A.G. Strel'nik, S.Z. Vatsadze, A.R. Burilov, M.A. Pudovik, O.A. Fedorova, O.G. Sinyashin, RSC Adv., 2017, №7, 50955–50960.

БИС-ДИОКСОЛЕНОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ КОБАЛЬТА С ТРИАРИЛФОСФИНОВЫМИ ЛИГАНДАМИ

Золотухин А.А.¹Бубнов М.П.¹, Черкасов В.К.¹

¹ *Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН,
Нижний Новгород, Россия
E-mail: aaz@iomc.ras.ru*

Исследование бистабильных координационных соединений привлекает большое внимание в области молекулярной электроники и спинтроники. Одним из наиболее изученных типов бистабильных соединений в настоящее время являются редокс-изомерные бис-диоксоленовые производные кобальта. В случае указанных соединений параметры редокс-изомерного перехода определяются рядом факторов, среди которых можно выделить электронную структуру донорного лиганда, а также электроноакцепторные свойства и пространственное строение диоксоленового лиганда. Была синтезирована серия комплексов кобальта на основе стерически затрудненных *o*-хинонов и различных триарилфосфиновых лигандов. Полученные комплексы исследованы методами ИК-спектроскопии, рентгеноструктурного анализа и магнетохимии.



Показано, что все комплексы имеют искаженную тетрагонально-пирамидальную геометрию координационного окружения. По данным магнетохимии большинство комплексов при 100 К существуют в форме смешанновалентных *o*-семихинон-катехолатных производных низкоспинового трехвалентного кобальта. Установлено, что комплекс на основе метокси-замещенного *o*-хинона претерпевает редокс-изомерное превращение при температуре выше 300 К. В то же время производные, содержащие в качестве *p*-донора трис-(диметокси-фенил)фосфин, существуют в форме бис-*o*-семихиноновых комплексов кобальта(II).

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант № 22-23-00325).

КОМПЛЕКСЫ НИЗКОВАЛЕНТНОГО ЖЕЛЕЗА НА ОСНОВЕ N,N'-ДИАРИЛФЕНАНТРЕНДИИМИНОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ

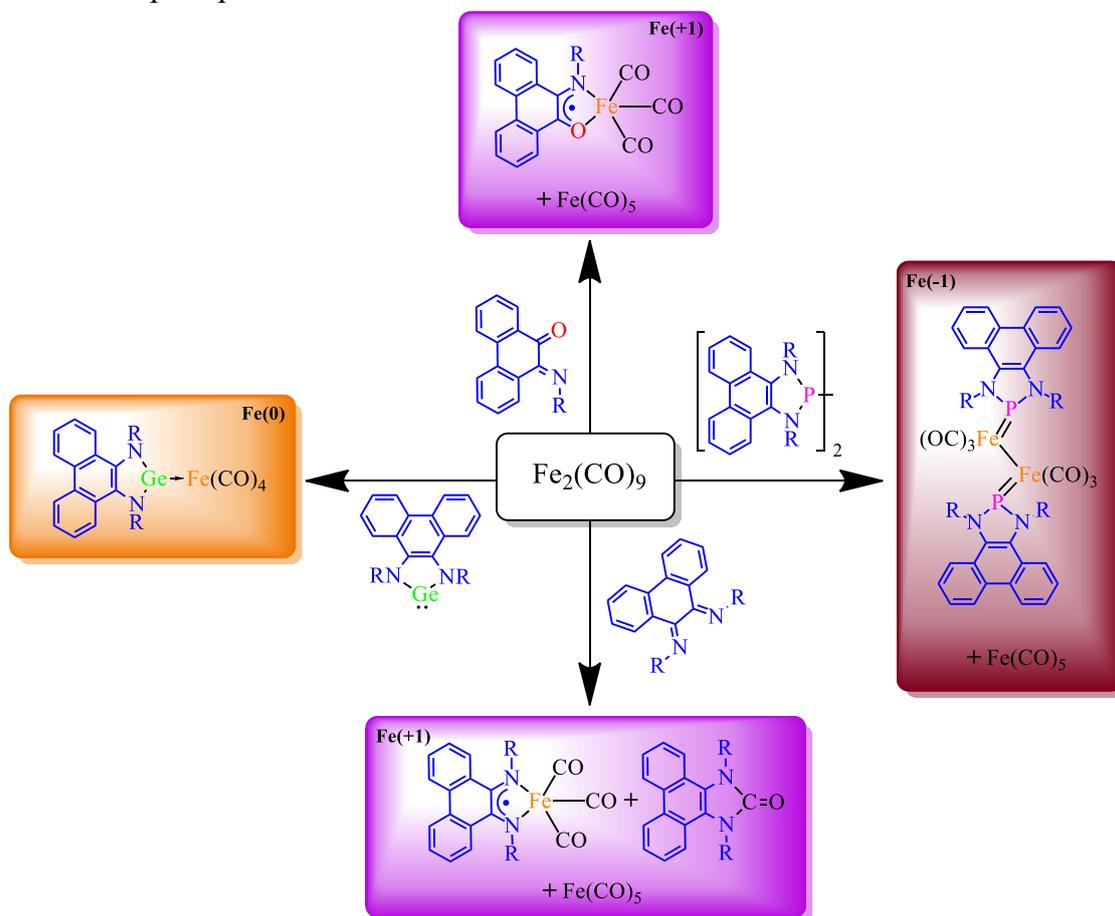
Казаков Г.Г.^{1,2}, Дружков Н.О.², Пискунов А.В.², Черкасов В.К.^{1,2}

¹ Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Нижний Новгород, Россия

² Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород, Россия

E-mail: gkazakov@iomc.ras.ru

N,N'-дизамещенные 9,10-фенантрендиимины - перспективные лиганды в координационной химии. Их особенность - сочетание конденсированной ароматической системы фенантрена и возможности регулирования стерических и электронных эффектов путем изменения заместителей при атомах азота или введения дополнительных групп в периферические части молекулы. Это делает их и их аналоги применимыми для стабилизации низковалентных состояний металлов, что было показано на примере комплексов железа.



Благодарность

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

СИНТЕЗ ПОЛИАДЕРНЫХ ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ КАЛЬЦИЯ И МЕДИ

Каткова М.А., Забродина Г.С., Жигулин Г.Ю., Муравьева М.С., Кетков С.Ю.

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

E-mail: marina@iomc.ras.ru

Комплексы кальция представляют особый интерес из-за биологической важности связывания ионов Ca^{2+} с биологически активными лигандами. В металлоорганической и координационной химии хорошо известны прямые параллели между химическим поведением кальция и двухвалентных ионов лантаноидов. Вместе с тем, эффективные ионные радиусы (в Å) $\text{Ca}^{2+} = 1,06$ близки значениям ранних трехвалентных лантаноидов $\text{Ce}^{3+} = 1,07$, $\text{Pr}^{3+} = 1,05$ и $\text{Nd}^{3+} = 1,04$ [12]. Это позволило нам применить методику синтеза полиядерных гетерометаллических Ln(III)-Cu(II) металламикроциклических соединений [2-3] для комплексов Ca^{2+} . Здесь мы представляем два новых Ca(II)-Cu(II) 15-МС-5. аланингидроксиматных комплекса, содержащих поликарбоксилатные лиганды в аксиальных положениях. Исследование в этой области может предоставить полезную информацию о ион-связывающих структурах соответствующих биологически активных лигандов.

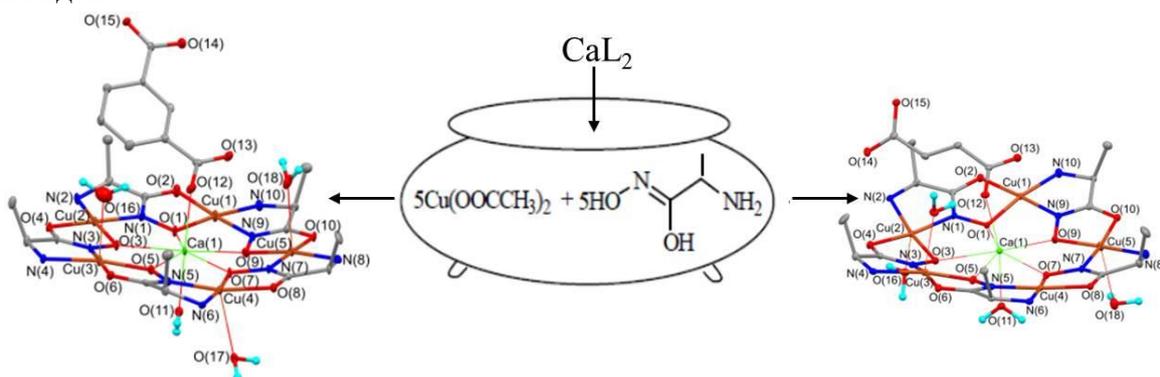


Рисунок. Схема синтеза полиядерных гетерометаллических комплексов $\text{Ca}(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})[15\text{-MC}_{\text{Cu(II)Glyha-5}}](\text{H}_2\text{O})_{16}$ and $\text{Ca}(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})[15\text{-MC}_{\text{Cu(II)Glyha-5}}](\text{H}_2\text{O})_{15}$

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (№18-13-00356).

Ссылки

- [1] Martin B., Richardson F. S., Quart. Rev. Biophys., **1979**, 12, 181.
- [2] Mezei G., Zaleski C. M., Pecoraro V. L., Chem. Rev. **2007**, 107, 4933.
- [3] Katkova M.A. Russ. J. Coord. Chem., **2018**, 44, 284.

КОМПЛЕКСЫ Sn(IV) С РЕДОКС-АКТИВНЫМИ ПРОСТРАНСТВЕННО-ЗАТРУДНЕННЫМИ О- БЕНЗОХИНОНОВЫМИ ЛИГАНДАМИ И ИХ ГЕТЕРОЛЕПТИЧЕСКИЕ ПРОИЗВОДНЫЕ СОДЕРЖАЩИЕ N- ДОНОРНЫЕ ЛИНКЕРЫ

Климашевская А.В.¹, Арсеньева К.В.¹, Пискунов А.В.¹

¹ Институт металлорганической химии им. Г.А.Разуваева РАН, Нижний Новгород, Россия
E-mail: klimash@iomc.ras.ru

Проблема получения новых координационных, металлорганических соединений с практически полезными химическими и физико-химическими свойствами является одной из актуальных задач. *o*-Бензохиноновые лиганды отвечают за осуществление окислительно-восстановительных превращений в координационной сфере металла с участием как органических, так и неорганических субстратов и при этом не затрагивают редокс-состояние металлического центра. Введение в комплекс металла редокс-активных лигандов различной природы создает условия для фотоиндуцированного переноса заряда лиганд-лиганд или полного переноса электрона между ними. Это открывает перспективы по созданию новых донорно-акцепторных хромофоров и фото-и электрохромных материалов.

В рамках настоящего исследования синтезированы новые катехолатные комплексы олова (IV), содержащие в качестве нейтрального линкера различные монодентатные и бидентатные N-донорные лиганды.

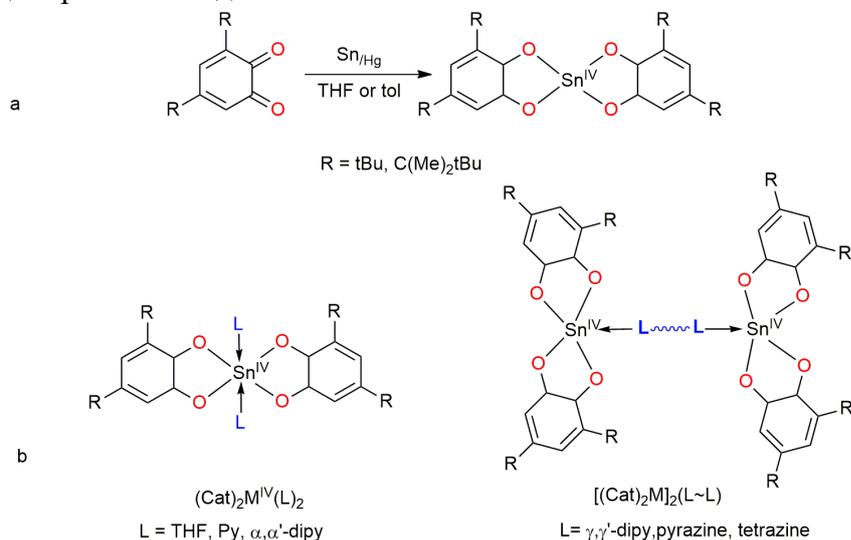


Рисунок 1. Общая схема получения катехолатных комплексов олова(IV) (а), моно- и биядерные производные на их основе (б).

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам Президента РФ для государственной поддержки молодых российских ученых и по государственной поддержке ведущих научных школ. Проект № НШ-403.2022.1.3.

НЕКЛАССИЧЕСКИЕ ПИНЦЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ Pd(II) НА ОСНОВЕ АМИНОАЛКИЛФОСФИНСУЛЬФИДОВ

Коновалов А.В.^{1,2}, Алексанян Д.В.¹, Чурусова С.Г.¹, Козлов В.А.¹

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

² Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева,
125047, г. Москва, Миусская пл., д. 9

E-mail: fos@ineos.ac.ru

Пинцерные комплексы с тридентатным моноанионным каркасом, в котором возможны многочисленные направленные структурные модификации, являются объектами исследования во многих областях химии, включая катализ, органический синтез и медицинскую химию. В последнее время в ряду комплексов пинцерного типа все больше внимания уделяется неклассическим *N*-металлированным производным на основе функционально замещенных амидов карбоновых кислот со вспомогательными донорными группировками как в кислотной, так и в аминной компоненте. Такие системы обладают целым рядом преимуществ по сравнению с классическими *S*-металлированными аналогами, в частности возможность получения целой библиотеки новых лигандов путем модульной сборки легкодоступных базовых блоков – функционализированных аминов и карбоновых кислот, а также легкость металлирования центральной амидной группы. Принимая это во внимание, нами были получены новые представители неклассических пинцерных лигандов с центральным амидным фрагментом на основе аминоктилфосфинсульфидов и пиколиновой кислоты. При этом для ключевых тиофосфорилированных аминов, ранее не описанных в литературе, были разработаны специальные методы синтеза. Полученные лиганды легко подвергались прямому циклопалладированию в мягких условиях, приводя к целевым пинцерным комплексам Pd(II) с высокими выходами (Схема 1).

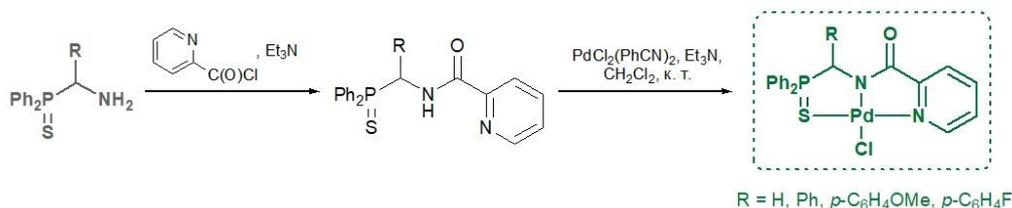


Схема 1. Синтез неклассических пинцерных комплексов Pd(II)
на основе функционализированных амидов.

Изучение цитотоксичности полученных палладоциклов на клетках нескольких опухолевых линий человека выявило высокую активность большинства комплексов, для которых значения IC₅₀ попадали в низкий микромолярный диапазон. В докладе будут представлены данные о влиянии строения аминной компоненты на биологическую активность циклопалладированных производных.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 22-73-10044).

КАРБОНИЛ КАРБОКСИЛАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ПАЛЛАДИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Конькова Е.С.¹, Шишилов О.Н.¹, Ахмадуллина Н.С.², Флид В.Р.¹

¹МИРЭА - Российский технологический университет,
Москва, 119571, Проспект Вернадского, д. 86, Россия

²Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН,

Москва, 119334, Ленинский проспект, 49, Россия

E-mail: e.konkova.igce@gmail.com

Карбонилкарбоксилаты палладия представляют собой достаточно обширный класс полиядерных комплексов палладия, которые имеют 4- или 6-ядерный плоский циклический металлоостов, содержат металл в формальной степени окисления (+1) и отличаются высокой реакционной способностью.

В настоящем исследовании были синтезированы комплексы палладия содержащие карбонильные лиганды и анионы трифторметилбензойных кислот. Взаимодействие карбонилацетата палладия с трифторметилбензойными кислотами приводит к образованию соответствующих карбонилкарбоксилатных комплексов общей формулой $Pd_n(CO)_n(RCO_2)_n$, где, предположительно, $n = 4$.

По данным ИК спектроскопии наиболее вероятна мостиковая координация всех лигандов (полосы валентных колебаний карбонильной группы лежат в области 1985-1940 cm^{-1} , а разность частот ассиметричных и симметричных валентных колебаний карбоксилатных лигандов составляет 144-168 cm^{-1}). На основании данного предположения для комплексов состава $Pd_4(CO)_4(RCO_2)_4$, возможно выделить 10 структурных изомеров, различающихся взаимным расположением лигандов (рис.1). Для всех структур была рассчитана энергия комплекса с использованием ПО Priroda v.19, (DFT, PBE/ L11). Структура, в которой лиганды одного типа координируются по сторонам металлоостова попарно, имеет минимальную энергию. В данной структуре возможно существование связей между атомами палладия. Для проверки данного предположения был проведен анализ топологии распределения электронной плотности в рамках теории AIM, показавший наличие двух критических точек со значением общей электронной плотности 0,025 а.е.э, на путях, соединяющих две пары атомов палладия (рис. 1).

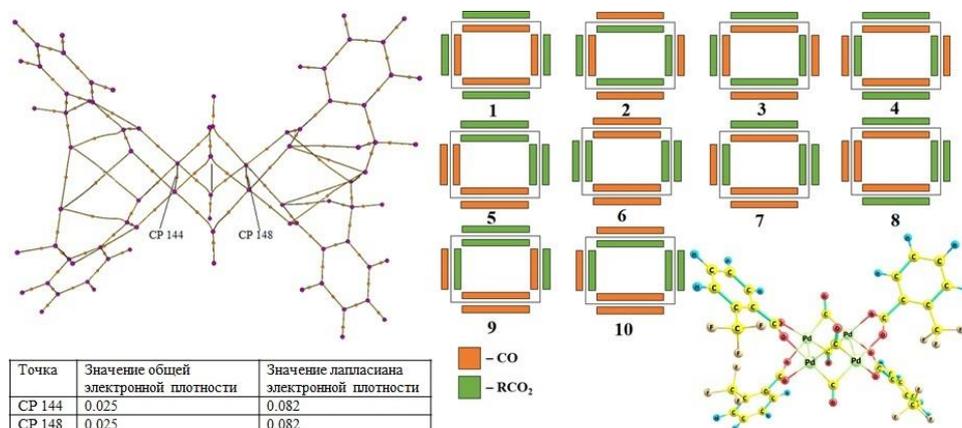


Рисунок 1. Изомерия лигандного окружения кластеров $Pd_4(CO)_4(RCO_2)_4$ (справа), пример результатов расчета в теории «AIM»

ВОССТАНОВЛЕНИЕ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА АЦЕНАФТЕН-1,2-ДИИМИНОВЫМИ ПРОИЗВОДНЫМИ АЛЮМИНИЯ

Копцева Т.С.¹, Скатова А.А.¹, Федюшкин И.Л.¹

¹ Институт металлоорганической химии им. Г.А.Разуваева Российской академии наук,
Нижний Новгород, РФ.

E-mail: koptseva@iomc.ras.ru

Активация малых молекул и их последующее использование в синтетических целях имеет важное фундаментальное значение в химии, о чем свидетельствуют многочисленные публикации на данную тему. Несмотря на то, что углекислый газ является естественным компонентом земной атмосферы, он считается экологической проблемой, поэтому превращение CO₂ в ценные химические вещества — одна из главных задач, стоящих в настоящее время. Восстановление двуокиси углерода гидридами главных подгрупп является удачным подходом к трансформации этой термодинамически стабильной молекулы благодаря легкому внедрению CO₂ в связь М–Н. Поэтому использование гидридов в качестве катализаторов в реакциях гидроборирования или гидросилилирования CO₂ интенсивно изучается последнее десятилетие.

Нами была показана разнообразная реакционная способность аценафтендииминных комплексов алюминия в отношении диоксида углерода. Так гидриды алюминия присоединяют диоксид углерода с образованием формиатов, гемдиолятов и даже карбонатов [1, 2]. В продолжение наших исследований трансформации CO₂, нами были проведены реакции полученных аддуктов с различными боранами. В зависимости от восстановителя, диоксид углерода удается превратить в различные органические производные (Схема 1).

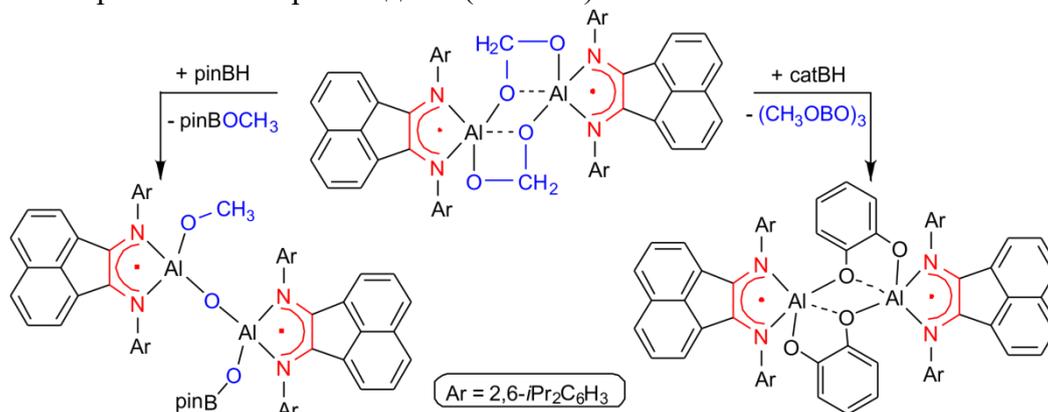


Схема 1. Гидроборирование диоксида углерода, связанного гидридом алюминия

Благодарность

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

Ссылки

- [1] M.V. Moskalev, V.G. Sokolov, T.S. Koptseva, A.A. Skatova, A.A. Bazanov, E.V. Baranov, I.L. Fedushkin, *Journal of Organometallic Chemistry*, **2021**, 949, 121972;
[2] T.S. Koptseva, M.V. Moskalev, A.A. Skatova, R.V. Rumyantsev, G.K. Fukin, I.L. Fedushkin, *Inorg. Chem.* **2022**, 61, 206-213.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ ЛИГАНДОВ ДЛЯ МОДИФИКАЦИИ МЕТАЛЛ-СОДЕРЖАЩИХ КЛАСТЕРОВ

Коротеев П.С., Гавриков А.В., Илюхин А.Б., Ефимов Н.Н.

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

E-mail: pskoroteev@list.ru

Термин «кластер» был предложен Ф.А. Коттоном в 1964 г. для соединений, содержащих в составе молекулы или иона несколько атомов переходных металлов, ковалентно связанных между собой. В последующее время область употребления этого термина значительно расширилась. Ныне понятие «кластер» объединяет массивные молекулы, в которых несколько атомов металла удерживаются вместе независимо от характера связей. К числу кластеров в настоящее время относят разнообразные полиядерные соединения, в которых металлоцентры соединены посредством мостиковых атомов неметаллов, это халькогенидные кластеры, алкоксидные кластеры, карбоксилатные кластеры и т.д. В последние годы нами были получены гетерометаллические карбоксилатные и дикетонатные $3d-4f$ - и $3d-3d$ -комплексы, содержащие один или несколько металлов в структуре металлоостова, а другой металл в составе стабильных металлоорганических лигандов [1-4]. За счет использования металлоорганических лигандов удастся сформировать сложные молекулы кластерного типа, число металлоцентров в которых существенно выше по сравнению с аналогичными им соединениями на основе традиционных органических лигандов.

Обсуждается строение новых гибридных кластеров и их свойства, обусловленные присутствием как металл-органических, так и металлоорганических фрагментов.

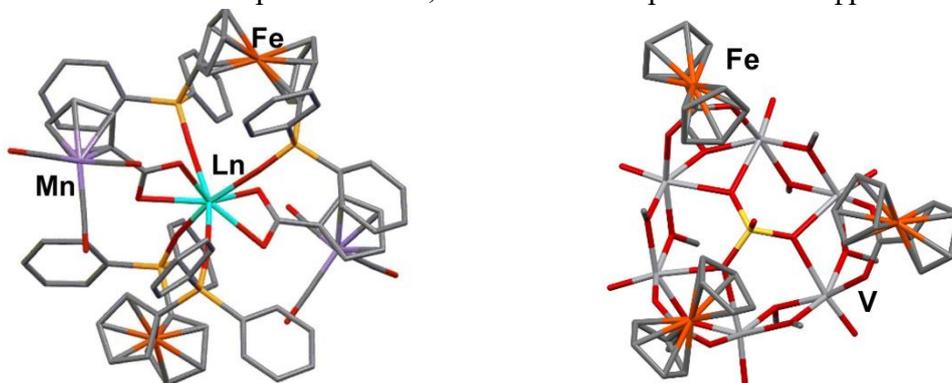


Рисунок 1. Структуры катионного кластера $[\text{Ln}(\text{CymCO}_2)_2(\text{DppfO}_2)_2]^+$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Yb}$; $\text{Cym} = (\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_3$; $\text{DppfO}_2 = \text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2)_2$ (слева); и анионного $[(\text{VO})_6(\text{SO}_4)(\text{FcCO}_2)_3(\text{MeO})_9]^-$ ($\text{Fc} = (\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$) (справа).

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант 22-73-10189).

Ссылки

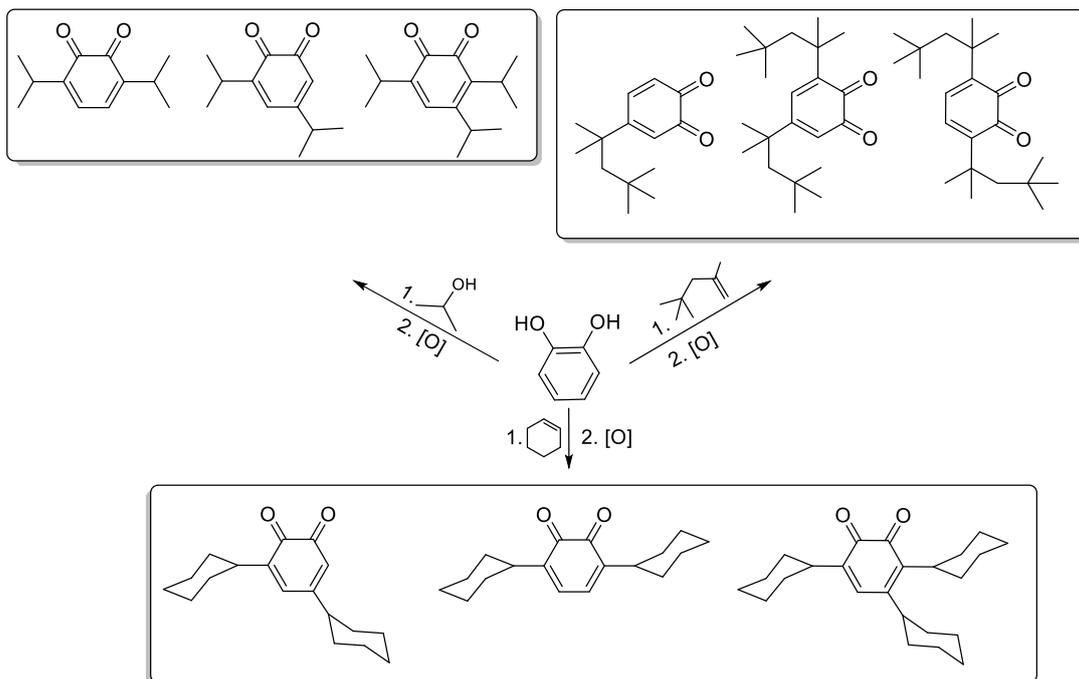
- [1] Коротеев П.С., Доброхотова Ж.В., Илюхин А.Б. и др., *Коорд. Хим.*, **2016**, *42*, 550.
- [2] Koroteev P.S., Dobrokhotova Zh.V., Ilyukhin A.B. et al., *Dalton Trans.*, **2016**, *45*, 6405.
- [3] Koroteev P.S., Ilyukhin A.B., Babeshkin K.A. et al., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2021**, 147.
- [4] Koroteev P.S., Dobrokhotova Zh.V., Ilyukhin A.B. et al., *Dalton Trans.*, **2021**, *50*, 16990.

СИНТЕЗ НОВЫХ ПРОСТРАНСТВЕННО-ЗАТРУДНЁННЫХ О-БЕНЗОХИНОВ С ИЗОПРОПИЛЬНЫМИ, ЦИКЛОГЕКСИЛЬНЫМИ И ТРЕТ-ОКТИЛЬНЫМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ

Кочерова Т.Н., Дружков Н.О., Черкасов В.К.

Институт металлоорганической химии им. Г.А.Разуваева РАН,
603950 Нижний Новгород, ул. Тropicина, 49.
E-mail: tanya@iomc.ras.ru

В основе создания большого количества устойчивых парамагнитных производных металлов с редокс-активными лигандами лежит, в частности, разнообразие *o*-бензохинонов, обладающих различными стерическими и электронно-акцепторными характеристиками, что дает возможность получать магнитоактивные соединения для непременных металлов и обеспечивает наличие сильных магнитных обменных взаимодействий в комплексах переходных элементов. В настоящей работе были разработаны методики синтеза *o*-хинонов с изопропильными, циклогексильными и объемными *трет*-октильными заместителями в различных положениях углеродного кольца. Так же были изучены продукты деградации новых *o*-хинонов, напрямую зависящие от степени экранировки диоксоленового сайта.



Строение всех полученных соединений подтверждено данными элементного анализа, ИК-, ^1H и ^{13}C ЯМР-спектроскопии. Молекулярное строение 3,6-замещенных *o*-хинонов установлено методом РСА.

Благодарность

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

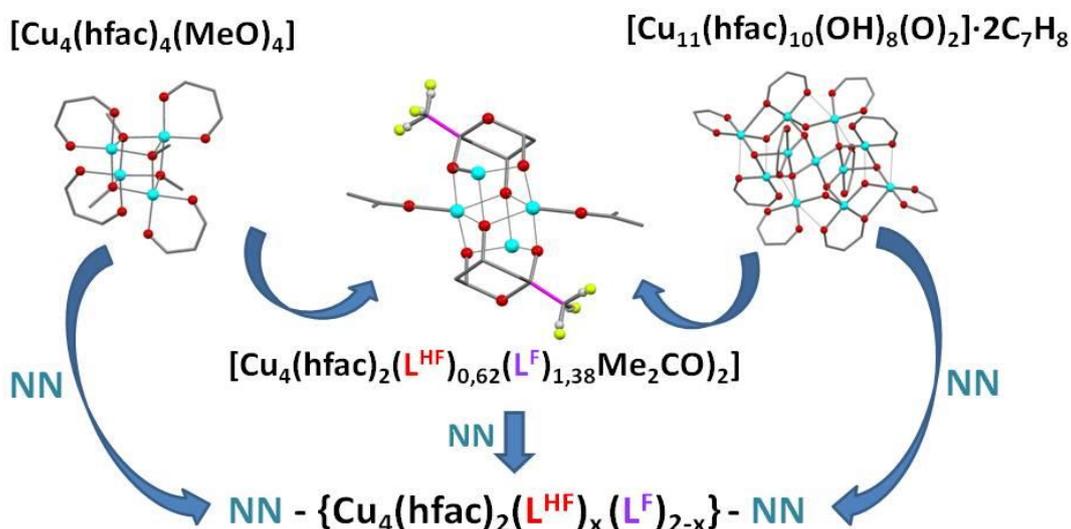
САМОСБОРКА 4-ЯДЕРНОГО ФРАГМЕНТА $\{Cu_4(hfac)_2(L^{HF})_x(L^F)_{2-x}\}$ С ДЕПРОТОНИРОВАННЫМИ ТРИГИДРОКСИОКСАНАМИ И ГЕТЕРОСПИНОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ С НИТРОКСИЛАМИ

Кузнецова О.В.¹, Сайфулина Д.И.², Романенко Г.В.,¹ Летягин Г.А.,¹ Богомяков А.С.¹

¹ Институт «Международный томографический центр» СО РАН,
Россия, 630090 Новосибирск, ул. Институтская, 3а

² Новосибирский государственный университет, Россия, 630090 Новосибирск, ул. Пирогова 1
E-mail: olya@tomo.nsc.ru

Экспериментально установлено, что перекристаллизация полиядерных $[Cu_4(hfac)_4(MeO)_4]$ и $[Cu_{11}(hfac)_{10}(OH)_8(O)_2] \cdot 2C_7H_8$ (где hfac - гексафторацетилацетонат), а также их взаимодействие с нитронилнитроксильными радикалами (NN) приводили к комплексам, содержащим тетраядерный фрагмент $\{Cu_4(hfac)_2(L^{HF})_x(L^F)_{2-x}\}$ ($x = 0-2$), где L^F и L^{HF} - анионы 2,4,6-трис(трифторметил)тетрагидропиран-2,4,6-триола и 2-метил-4,6-бис(трифторметил)тетрагидропиран-2,4,6-триола соответственно. Детальный анализ факторов, способствующих образованию 4-ядерного фрагмента, показал, что основными из них являлись наличие в реакционной смеси основания и ацетона, а соотношение L^F/L^{HF} в комплексах определялось продолжительностью кристаллизации. Самосборка фрагментов $\{M_4(hfac)_2(L^{HF})_x(L^F)_{2-x}\}$ была обнаружена только в случае гексафторацетилацетонатов Cu^{II} , тогда как для соединений Co^{II} и Ni^{II} их образование не было зарегистрировано. Для всех комплексов определена структура и изучены магнитные свойства.



Благодарность

Фондам РФФИ (19-29-08005), РНФ (18-13-00380).

ОСОБЕННОСТИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ α -НАФТИЛЗАМЕЩЕННОГО 1,4-ДИАЗАБУТАДИЕНА ЩЕЛОЧНЫМИ МЕТАЛЛАМИ И СЭНДВИЧЕВЫМИ КОМПЛЕКСАМИ Yb(II)

Любов Д.М.¹, Шестаков Б.Г.¹, Трифонов А.А.^{1,2}

¹ Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН,
Нижний Новгород, Тропинина 49

² Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН,
Москва, Вавилова 28

E-mail: luboffdm@rambler.ru

Лиганды на основе замещенных 1,4-диазабутADIЕНОВ получили широкое распространение в металлоорганической и координационной химии благодаря многообразию их координационных возможностей. Лиганды на основе 1,4-диазабутADIЕНОВ могут выступать в роли нейтральных, моноанионных и дианионных лигандов, при этом их электрон-акцепторные и стерические свойства легко могут быть модифицированы за счет варьирования природы заместителей при атомах углерода и азота дииминового фрагмента.

В настоящей работе был использован 1,4-диазабутADIЕНОВЫЙ лиганд $C_{10}H_7N=C(Me)-C(Me)=NC_{10}H_7$ (**1**), содержащий при атомах азота α -нафтильные заместители. Было установлено, что восстановление диазабутADIЕНА **1** щелочными металлами (Li, либо Na) вне зависимости от мольного соотношения реагентов сопровождается образованием соответствующих дианионных производных $[C_{10}H_7N-C(Me)=C(Me)-NC_{10}H_7][M(Solv)_n]_2$ (M = Li, Solv = DME, N = 1 (**2**); M = Na, Solv = THF, n = 2 (**3**)). При использовании в качестве восстановителей сэндвичевых комплексов Yb(II) $[L]_2Yb(THF)_2$ (L = Cp*, Indenyl), их реакции с эквимольным количеством диазабутADIЕНА **1** сопровождаются окислением ионов Yb(II) до трехвалентного состояния и восстановлением диазабутADIЕНА **1** до анион-радикала, приводя к образованию комплексов $[L]_2Yb^{III}[C_{10}H_7N-C(Me)-C(Me)-NC_{10}H_7]^{-}$ (L = Cp* (**4**), Indenyl (**5**)). Валентное состояние лигандов в комплексах **2** и **3**, а также в **4** и **5** было однозначно подтверждено методами РСА, ЭСП и магнетохимическими измерениями.

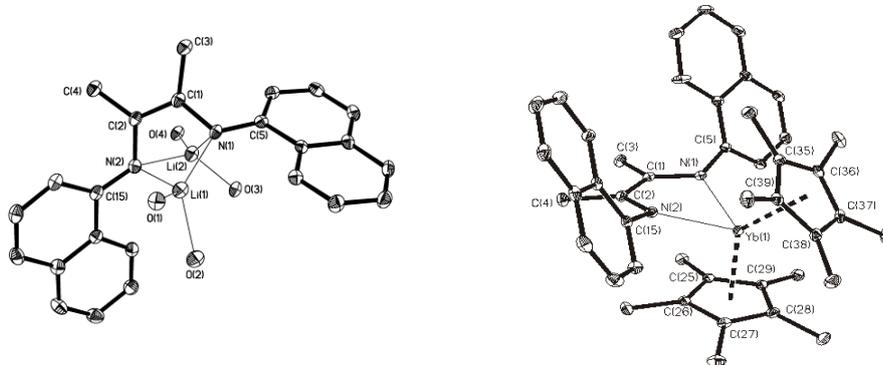


Рисунок 1. Молекулярные структуры комплексов **2** и **4**.

Благодарность

Работа выполнена в рамках госзадания.

СИНТЕЗ НОВЫХ ВОДОРАСТВОРИМЫХ КАРБОКСИЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПЛАТИНЫ (II) С ЗАМЕЩЕННЫМИ ЛУТИДИНАМИ

Макимова А.Д.¹, Нестеренко М.Ю.¹, Макаревич Ю.Е.¹, Якушев И.А.¹

¹ Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

E-mail: mr.albatroz@yandex.ru

Настоящая работа посвящена исследованию синтетических подходов к получению ряда хорошо растворимых в воде и полярных растворителях монометаллических катионно-анионных комплексов платины (II), содержащих катион $[Pt(3,4-lut)_4]^{2+}$ или $[Pt(3,5-lut)_4]^{2+}$ и хлорид-анионы и анионы уксусной или трифторуксусной кислот в качестве противоиона.

В обоих случаях на первом этапе синтеза образуются нерастворимые моноядерные комплексы *цис*-строения ($[Pt(3,4/5-lut)_2](Cl)_2$), дальнейшая обработка избытком лиганда позволяет получить хорошо растворимые хлоридные комплексы ($[Pt(3,4/5-lut)_4]Cl_2$), легко вступающие в реакции ионного обмена с ацетатом серебра и, как показано на примере комплекса $[Pt(3,4-lut)_4](OOCCH_3)_2$, позволяющие с высоким выходом получать подобные ацетатные или трифторацетатные соединения.

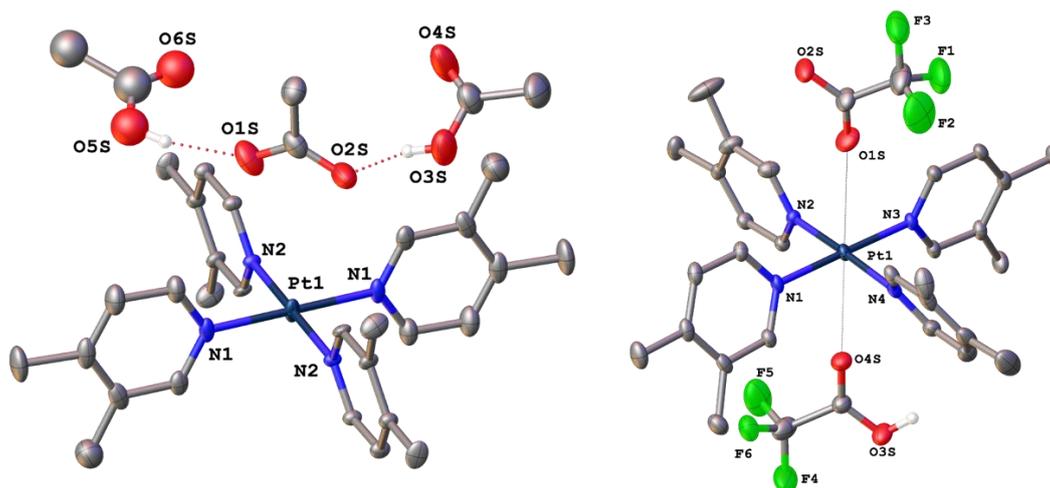


Рисунок 1 Примеры комплексов: $[Pt(3,4-lut)_4(OOCCH_3)_2]$ слева и $[Pt(3,4-lut)_4(OOCCF_3)_2]$ справа

Благодарность

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 18-73-10206).

Ссылки

[1] Markov, A.A., Yakushev, I.A., Churakov, A.V., Khrustalev, V.N., Cherkashina, N.V., Stolarov, I.P., Gekhman, A.E., Vargaftik, M.N, *Mendeleev Communications*, **2019**, Vol. 29. N. 5. P. 489-491.

[2] И.А. Якушев, М.Ю. Нестеренко, П.В. Дороватовский, А.Б. Корнев, А.Д. Максимова, А.С. Попова, Н.В. Черкашина, А.В. Чураков, М.Н. Варгафтик, *Координационная химия*, **2022** (в печати).

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ Cu(I)-Mn(II) НА ОСНОВЕ НЕОКУПРОИНА

Малахова Ю.А.¹, Рахманова М.И.¹, Наумов Д.Ю.¹, Виноградова К.А.¹

¹ Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН, пр. ак. Лаврентьева 3

E-mail: y.malakhova@gnsu.ru, kiossar@mail.ru

Гетерометаллические координационные соединения потенциально могут обладать интересными физико-химическими свойствами за счет наличия двух разных металлоцентров. Например, это могут быть эмиссионные свойства, которые будут существенно отличаться у аналогичных монометаллических соединений, или сочетание нескольких свойств в одном соединении (магнитных, люминесцентных, окислительно-восстановительных и т.д.).

В данной работе получены два гетерометаллических комплекса Cu(I)-Mn(II) на основе неокупроина (dmphen) в две стадии. На первой стадии при взаимодействии нитрата Cu(I) с dmphen в растворе образуется комплекс $[\text{Cu}(\text{dmphen})_2]\text{NO}_3$, который далее вступает в реакцию ионного обмена с $[\text{NEt}_4]_2[\text{MnBr}_4]$. При использовании различных мольных соотношений реагентов по данной методике могут быть получены комплексы $[\text{Cu}(\text{dmphen})_2][\text{Mn}(\text{dmphen})\text{Br}_2(\text{NO}_3)] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ и $[\text{Cu}(\text{dmphen})_2][\text{MnBr}_4] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{H}_2\text{O}$, состав и строение подтверждено данными РСА (Рис. 1, слева).

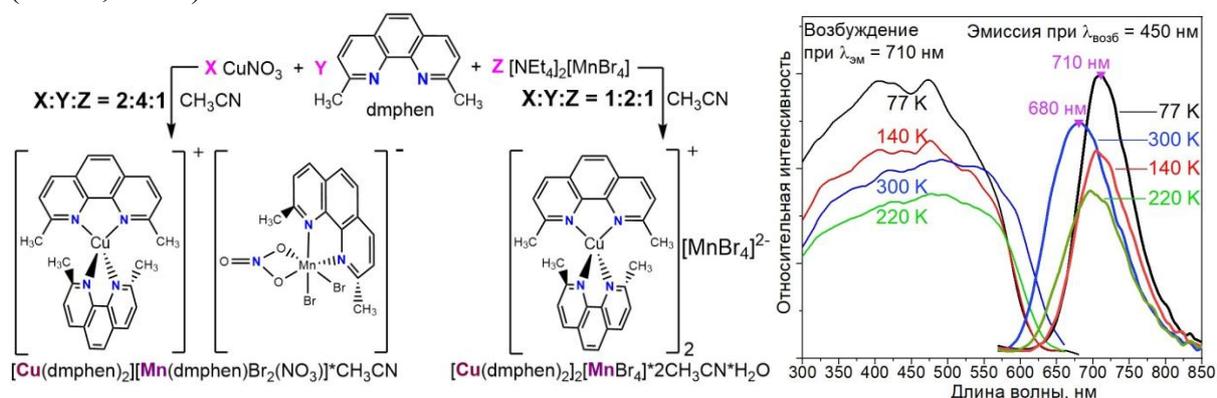


Рисунок 1. Слева: схема синтеза гетерометаллических комплексов Cu(I)-Mn(II); **справа:** температурная зависимость фотолюминесцентных свойств комплекса $[\text{Cu}(\text{dmphen})_2][\text{MnBr}_4] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Показано, что комплекс $[\text{Cu}(\text{dmphen})_2][\text{MnBr}_4] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{H}_2\text{O}$ в твердом состоянии обладает фотолюминесценцией в красном и ближнем инфракрасном диапазонах, интенсивность которой зависит от температуры нелинейным образом (Рис. 1, справа). При 280-300 К максимум эмиссии находится при 680 нм, а при понижении температуры до 77 К происходит батохромный сдвиг максимума до 710 нм.

Благодарность

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФ, проект № 22-73-00255.

ВОССТАНОВЛЕНИЕ ЭКЗО-ПОЛИЭДРИЧЕСКОГО НИТРИЛИЕВОГО ЗАМЕСТИТЕЛЯ КАК НОВЫЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ АММОНИО-КЛОЗО-ДОДЕКАБОРАТОВ

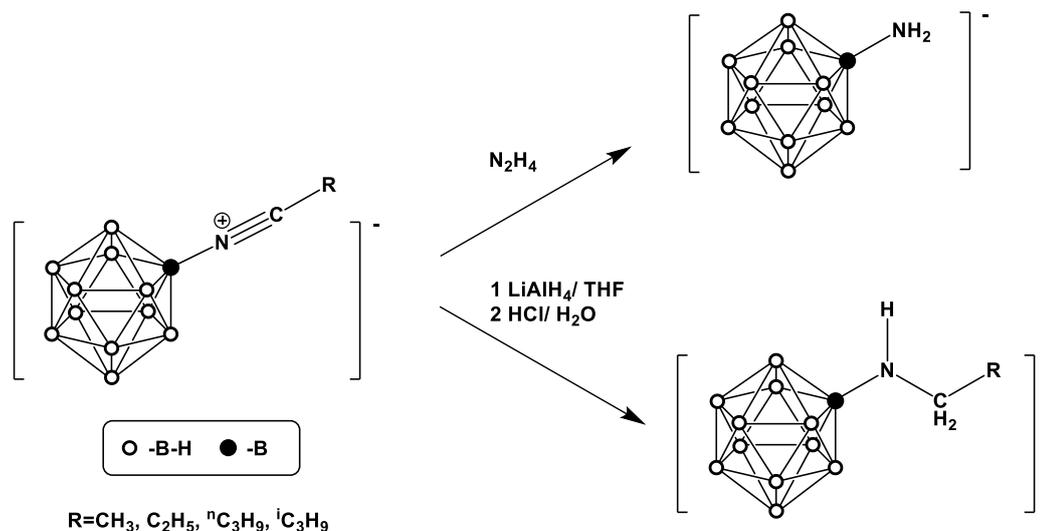
Нелюбин А.В., Жданов А.П., Жижин К.Ю.

¹ *Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова,
Россия, Москва, Ленинский просп., 31 119991
E-mail: nelyubin.av@yandex.ru*

Важнейшим прекурсором в химии производных *клозо*-додекаборатного аниона со связью В-N занимает аммоний-клозо-додекаборатный анион $[B_{12}H_{11}NH_3]^-$. На его основе могут быть получены борилированные, амины амиды, гуанидины, имины, амидины, изоцианатны.

Основным методом получения аммоний-клозо-додекабората является аминирование $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ гидроксил-аминосulьфоновой кислотой. Данная реакция протекает с низкими выходами и образованием в качестве побочных продуктов различных изомеров дизамещенных аммоний-клозо-додекаборатов, что существенно усложняет процесс выделения целевого продукта.

Взаимодействие нитрильных производных с гидразингидратом также приводит к образованию $[B_{12}H_{11}NH_3]^-$ с выходом, близким к количественному.



При восстановлении нитрильных производных алюмогидридом лития не происходит разрушения связи С-N нитрильного фрагмента. Данная реакция характеризуется мягкими условиями протекания, количественными выходами, а полученные продукты не требуют сложной процедуры очистки.

Благодарность

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований и при финансовой поддержке, грант 20-33-90119 Аспиранты.

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ Co(II) И Zn(II) С АНИОНАМИ ЦИННАМИЛИДЕНМАЛОНОВОЙ КИСЛОТЫ И N-ДОНОРНЫМИ ЛИГАНДАМИ

Новикова В.А.^{1,2}, Зорина-Тихонова Е.Н.¹, Ефимов Н.Н.¹,
Вологжанина А.В.³, Еременко И.Л.^{1,3}

¹ Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, РФ.

² Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, химический факультет,
Москва, РФ.

³ Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, РФ.

E-mail: veronikanovikova02@mail.ru, ezorinatikhonova@gmail.com

Одним из простых и удобных способов регулировки магнитных или люминесцентных свойств соединений является изменение их структуры под действием внешнего воздействия, например, УФ-облучения. Под воздействием такого излучения может протекать реакция [2+2]-фотоциклоприсоединения между двойными связями лигандов при условии их параллельного расположения на расстоянии не более 4.2 Å. Циннамилиденмалоновая кислота (H₂Cinam) (рис.1) имеет в своём составе заместитель с непредельной связью С=C, благодаря чему данная кислота способна вступать в реакцию [2+2]-фотоциклоприсоединения [1].

В ходе работы были получены координационные полимеры кобальта(II) и цинка(II) с анионами кислоты с использованием дополнительных N-донорных лигандов 1,2-бис(4-пиридил)этана (bpa), 1,2-бис(4-пиридил)этилена (bpe) и 4,4'-биспиридин (bpy): [Co(H₂O)(bpa)(Cinam)]_n (1), [Co(H₂O)(bpe)(Cinam)]_n (2) (рис.2), {[Co(H₂O)(bpy)(Cinam)]·H₂O·DMFA·MeCN}_n (3) и цинка {[Zn(H₂O)(bpe)(Cinam)]·2H₂O}_n (4). В настоящее время исследуется возможность протекания реакции [2+2]-фотоциклоприсоединения для данных соединений. Для координационного полимера (2) были исследованы температурные зависимости магнитной восприимчивости в постоянном магнитном поле 5000 Э в диапазоне 2-300 К.

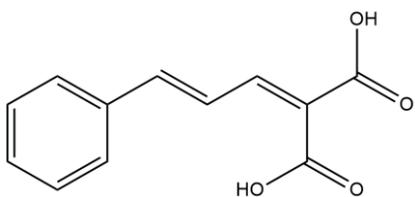


Рисунок 1. Циннамилиденмалоновая кислота

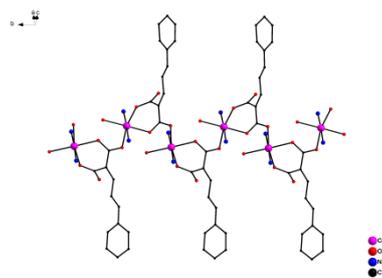


Рисунок 2. Фрагмент полимера (2)

Ссылки

[1] Sh. Weathersby, B. Dinkelmeyer, R. Pike, S. Huffman, 2 + 2 Dimerization of cinnamylidene malonic acid: A structural and kinetic study // *Tetrahedron Letters*, **2018**, 59, 3453.

ЦВИТТЕР-ИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ НА ОСНОВЕ 3,6-ДИ-ТРЕТ-БУТИЛ-ПИРОКАТЕХИНА АННЕЛИРОВАННОГО 1,3-ДИТИОЛЬНЫМ ЦИКЛОМ

Норков С.В.¹, Куропатов В.А.¹, Черкасов В.К.¹

¹ Институт металорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН,
Нижний Новгород, Третьяковская 49
E-mail: norkov@iomc.ras.ru

Активные поиски систем, на основе которых возможно создание молекулярных устройств является актуальной задачей. Одним из понятий, которое лежит в основе концепции создания молекулярных устройств – понятие би-(поли-)стабильности. Среди множества систем, которые можно рассматривать в качестве претендентов на роль составных элементов молекулярных устройств, о-хиноны занимают не последнее место. Как лиганды переменной валентности, они способны образовывать устойчивые комплексы практически со всеми переходными и непереходными металлами. Функционализация о-хиноновой молекулы группой, способной превращать молекулу хинона в цвиттер-ион представляется нам перспективной с точки зрения возможности управления состоянием лиганда при изменении внешних факторов.

Ранее, на основе 3,6-ди-трет-бутил-о-бензохинона уже были получены дитиокарбаматные производные пирокатехинов [1], находящиеся в цвиттер-ионном состоянии, где положительный заряд локализован на атоме азота, а отрицательный на атоме кислорода.

В данной работе представлен способ получения новых цвиттер-ионных производных и изучены их физико-химические свойства.

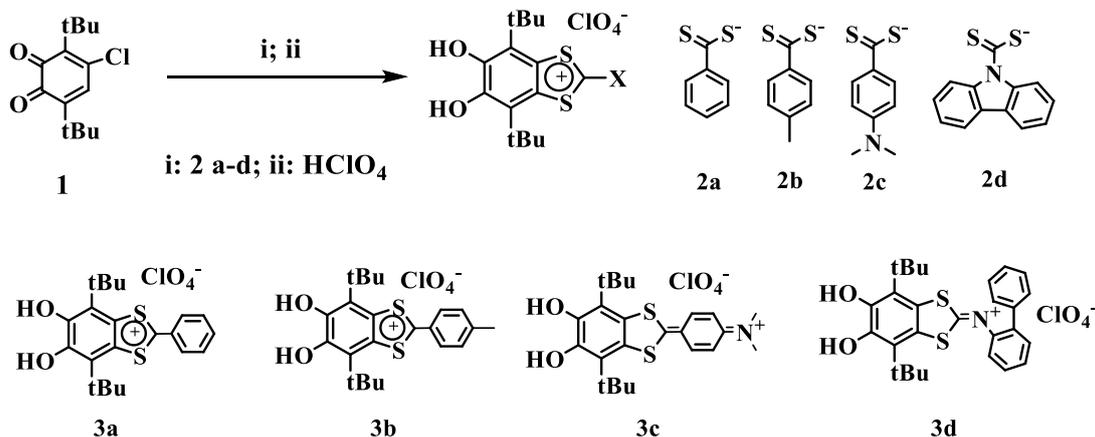


Рисунок 1. Синтез целевых соединений.

Благодарность

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ (№ 19-29-08039 мк)

Ссылки

[1] Куропатов, В. А., Черкасов, В. К., Фукин, Г. К., Абакумов, Г. А. // Известия Академии наук. Серия химическая. 2011. Т. 11. С. 2248-2248.

СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ТЕТРАСУЛЬФИДА НИОБИЯ

Полтарак А.А.¹, Полтарак П.А.^{1,2}, Комаров В.Ю.^{1,2}, Еняшин А.Н.³,
Артемкина С.Б.^{1,2}, Федоров В.Е.¹

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

² *Новосибирский государственный университет*

³ *Институт химии твёрдого тела УрО РАН, Екатеринбург*

E-mail: poltarak.na@niic.nsc.ru

В структуре халькогенидных соединений металлов 5 групп зачастую можно выделить биядерный фрагмент $[M_2Q_x]$ (Q — халькоген), где x обычно равен или 3, или 4. Этот фрагмент при $x=3$ $[M_2Q_3]$ представляет собой тригональную бипирамиду и встречается исключительно в трихалькогенидах (NbS_3 , $NbSe_3$, TaS_3 , и др.), тетрагонально-бипирамидальный фрагмент $[M_2Q_4]$ более распространен и находится в соединениях как в форме биядерных кластеров с ядром $\{M_2(Q_2)_2\}^{4+}$, Q=S, Se (VS_4 , Nb_2Se_9 , V_2Se_9 , NbS_2Cl_2 , др.), так и в форме линейных кластеров большей нуклеарности ($Nb_6Se_{20}Br_6$, $Ta_4Se_{16}Br_2$, $Nb_{24}S_{95}Cl_{17}$, др.). Ядро $\{M_2(Q_2)_2\}^{4+}$ встречается и в кластерных соединениях с органическими лигандами, особенно часто в случае ниобия и серы. Склонность ниобия образовывать ядро такого состава и строения позволили предположить существование бинарной фазы, состоящей исключительно из повторяющихся фрагментов $[Nb_2S_4]$, соединенных мостиковыми халькогенидными лигандами, как это имеет место в VS_4 . И действительно, в условиях, близких к условиям синтеза VS_4 , образуется новый бинарный сульфид — тетрасульфид ниобия NbS_4 — с аналогичным строением.

В данной работе подробно обсуждаются подходы к синтезу NbS_4 , а также его кристаллическая структура и некоторые физические и физико-химические свойства [1].

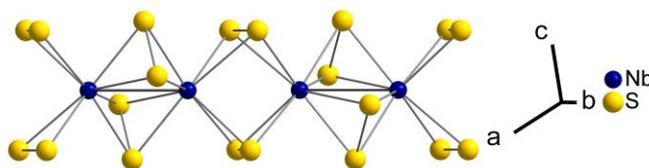


Рисунок 1. Фрагмент цепочки NbS_4

Благодарность

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ 21-13-002741.

Ссылки

[1] Poltarak A. et al. *Inorganic Chemistry*, **2022**, 61, 6, 2783-2789.

ХАЛЬКОГАЛОГЕНИДЫ И ОКСОХАЛЬКОГАЛОГЕНИДЫ МЕТАЛЛОВ 4-5 ГРУПП

Полтарак П.А.^{1,2}, Артемкина С.Б.^{1,2}, Комаров В.Ю.^{1,2}, Федоров В.Е.¹.

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

² Новосибирский государственный университет, РФ.

E-mail: poltarak_pa@mail.ru

Халькогалогениды переходных металлов являются интересным классом неорганических соединений благодаря необычным свойствам кристаллической структуры. Они способны образовывать кластерные, квазиодномерные и квазидвумерные соединения. Кластерные халькогалогениды являются предшественниками для синтеза многих молекулярных и ионных соединений; низкоразмерные халькогалогениды интересны анизотропией физических свойств. На сегодняшний день соединениями с наиболее изученными структурами среди рассматриваемых являются халькогалогениды ниобия, в меньшей степени изучены халькогалогениды тантала. Халькогалогенидов ванадия и металлов 4-й группы практически не получено. Так же известны примеры работ, авторы которых, изучая халькогалогенидные системы, получали оксохалькогалогениды, однако попыток подобрать подходящую методику синтеза таких соединений не опубликовано.

В данной работе обсуждаются синтез и кристаллическая структура ряда новых халькогалогенидов и оксохалькогалогенидов: $Ti_4Se_9I_6$ [1], $Ti_4OSe_8Br_6$ [2], $Ti_4OSe_8I_6$, $Ti_4OSe_9I_4$, $Ta_3Se_8Cl_6$ (см. рисунок). Представлены результаты квантово-химических расчетов, из которых можно оценить стабильность полученных соединений к распаду на бинарные фазы.

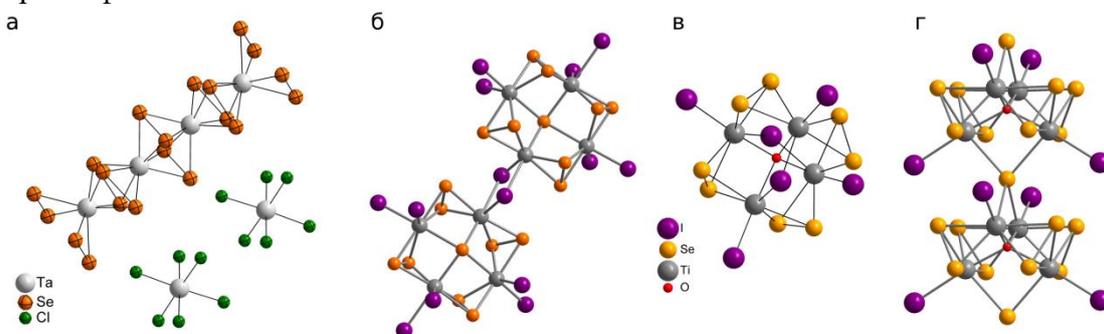


Рисунок 1. Фрагменты структур соединений $Ta_3Se_8Cl_6$ (а), $Ti_4Se_9I_6$ (б), $Ti_4OSe_8I_6$ (в), $Ti_4OSe_9I_4$ (г)

Благодарность

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 21-13-00274

Ссылки

[1] Poltarak P. A. et al. Inorganica Chimica Acta. **2019**. v. 488. p. 285-291. doi: 10.1016/j.ica.2019.01.037

[2] Poltarak P. et al. Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. 2021. v. 647. i. 18. p. 1729-1734. doi: 10.1002/zaac.202100130

ТЕРМОХРОМИЗМ И ВАПОХРОМИЗМ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ПОЛИЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ МЕДИ(I) С P,N-ЛИГАНДАМИ

Стрельник И.Д.¹, Шамсиева А.В.¹, Даянова И.Р.¹, Ахмадгалиев К.Д.¹,
Герасимова Т.П.¹, Мусина Э.И.¹, Карасик А.А.¹, Синяшин О.Г.¹

¹ Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанский научный центр РАН, г. Казань, ул. Ак. Арбузова, 8
E-mail: igorstrelnik@mail.ru

Полиядерные комплексы меди(I) вызывают интерес у исследователей благодаря наличию богатых фотофизических свойств, обеспечиваемых многообразием структурных мотивов. Комплексы меди(I) могут проявлять люминесценцию в широком диапазоне видимого света, двухполосную эмиссию, термохромизм, механохромизм и вапохромизм люминесценции. Все это, наряду с их невысокой стоимостью, делает их привлекательными объектами для создания люминесцентных материалов [1, 2].

В рамках данного исследования были синтезированы полиядерные комплексы меди(I) с фосфиновыми P,N-лигандами, в которых полиядерная структура комплекса стабилизируется координацией атома азота пиридинного фрагмента и атома фосфора фосфиновой группы (Рисунок 1).

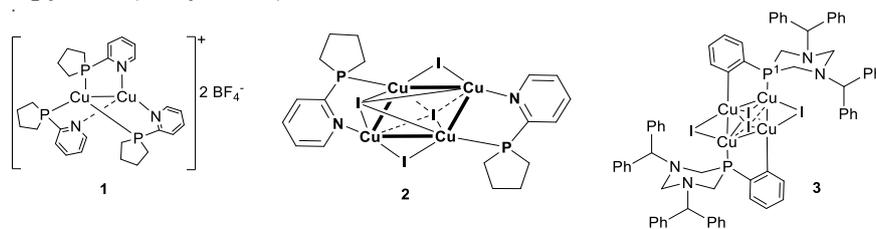


Рисунок 1. Структуры комплексов меди(I)

Комплекс **1** проявляет интенсивную люминесценцию в твердой фазе при 525 нм. Все параметры люминесценции (интенсивность и положение полосы эмиссии, время жизни люминесценции) зависят от температуры. Проведенные исследования позволили выявить корреляции параметр-температура и определить коэффициенты отклика параметров при изменении температуры на 1 градус. Тетраядерный комплекс **2** проявляет двухполосную люминесценцию с максимумами при 505 и 612 нм, в которой относительная интенсивность полос изменяется при изменении температуры окружающей среды. Для комплекса **3** было обнаружено существование двух кристаллических фаз, которые проявляют люминесценцию либо в сине-зеленой (494 нм), либо в красной (680 нм) области видимого спектра. Обе кристаллические фазы проявляют отклик люминесценции при насыщении парами растворителей, проявляющейся в смещении полосы эмиссии и изменении цветности люминесценции.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 19-13-00163-п.

Ссылки

- [1] Cariati E., Lucenti E., Botta C., Giovanella U., Marinotto D., Righetto S., *Coord. Chem. Rev.* **2016**, 306, 566
[2] Czerwieńiec R., Leitl M. J., Homeier H., Yersin H., *Coord. Chem. Rev.* **2016**, 325, 2

НОВЫЕ ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСОВ ЗОЛОТА(I) И ФЕНИЛВИНИЛИДЕНОВ МАРГАНЦА И РЕНИЯ

Чудин О.С.¹, Пономарев И.С.¹, Васильев А.Д.^{2,3}, Кондрасенко А.А.¹,
Рубайло А.И.^{1,3}, Верпекин В.В.¹

¹Институт химии и химической технологии СО РАН, Федеральный исследовательский центр
“Красноярский научный центр СО РАН”, Академгородок, 50-24, Красноярск 660036, Россия

²Институт физики им. Л. В. Киренского СО РАН, Федеральный исследовательский центр
“Красноярский научный центр СО РАН”, Академгородок, 50-38, Красноярск 660036, Россия

³Сибирский Федеральный Университет, проспект Свободный, 79, Красноярск 660041, Россия
E-mail: Il.ponomarew@yandex.ru

Изучение комплексов золота (I) на сегодняшний день является чрезвычайно актуальной темой, что обусловлено широкими возможностями практического применения таких соединений. Однако, некоторые аспекты координационной химии соединений золота до сих пор мало изучены. Например, способность комплексов золота (I) координировать молекулы комплексов, содержащих металлалленовую M=C=C систему до сих пор практически не исследовано.

Нами были изучены реакции моноядерных винилиденовых комплексов $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{M}=\text{C}=\text{CHPh}$ (M = Mn, Re) с соединениями золота (I) различной природы. При использовании комплексов золота(I), содержащих слабокоординирующие нейтральные лиганды образуются необычные трехъядерные кластеры $[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{M}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})\text{Au}(\eta^2\text{-Cr}(\text{CO})_2\text{M}-\text{C}\equiv\text{CPh})]$ (M = Mn (**1**), Re (**2**)) [1]. Однако, при применении комплексов, содержащих прочно координированные нейтральные донорные лиганды (L = PPh_3 , $[\text{C}(\text{NEt}_2)\text{NHAd}]$) в реакциях с винилиденом рения образуются биядерные комплексы, содержащие мостиковые ацетиленидный $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Re}(\mu\text{-C}\equiv\text{C-Ph})\text{AuPPh}_3$ (**3**) и винилиденовый $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Re}=\text{C}=\text{C}(\text{Ph})\text{Au}[\text{C}(\text{NEt}_2)\text{NHAd}]$ (**4**) лиганды. В случае винилидена марганца полученные комплексы являются нестабильными и быстро разлагаются, приводя к образованию известного бис-винилиденового комплекса марганца $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}=\text{C}(\text{Ph})-(\text{Ph})\text{C}=\text{C}=\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cr}$ [2]. Полученные комплексы изучены методами ИК и ЯМР спектроскопии. Молекулярные структуры соединений **1**, **3** и **4** установлены с помощью рентгеноструктурного анализа.

Ссылки

- [1] Verpekin V.V.et all // Dalton Trans. 2020. V.49. № 48. P. 17527-17531
[2] Novikova L. N. et all // J. Organomet. Chem. 2001. V. 631. P. 47-53.

АДСОРБЦИОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ МОНО- И БИЯДЕРНЫХ ГИДРОКСИЭТИЛИДЕНДИФОСФОНАТОВ ОКСОВАНАДИЯ(IV)

Попова Т.В.¹, Щеглова Н.В.², Зинин Д.С.¹

¹ Государственный гуманитарно-технологический университет,
Орехово-Зуево, ул. Зеленая, 22

² Марийский государственный университет, Йошкар-Ола, пл. Ленина, 1
E-mail: typopova45@yandex.ru

Комплексообразование оксованадия(IV) в поликомпонентных водных растворах сопровождается многочисленными процессами кислотно-основного и полимеризационного характера, что определяет многообразие образующихся моно- и полиядерных координационных частиц, различных по строению, устойчивости и физико-химическим характеристикам [1–4]. Методом молекулярной адсорбционной спектроскопии исследованы процессы комплексообразования катионов оксованадия(IV) с 1-гидроксиэтилиден-1,1-дифосфоновой кислотой (H₅L) в водных растворах с различным мольным соотношением компонентов и в широком интервале кислотности среды. Как в кислых, так и в щелочных растворах зарегистрировано формирование моно- и биядерных координационных частиц, в слабощелочных средах (ΔрН 7,0-8,8) возможно существование бисхелатов, а в растворах с ΔрН 1,0-3,5 реализуется образование гидроксиэтилидендифосфонатов оксованадия(IV) с мольным соотношением 2:5. Для растворов хелатов составов [VOH₃L]⁰ (lgβ = 6,62), [VOH₂L]⁻ (8,21), [VOHL]²⁻ (11,77), [(VO)₂H₂L]⁺ (8,51), [(VO)₂HL]⁰ (14,72), [(VO)₂L]⁻ (18,94), [VO(H₃L)₂]²⁻ (8,06), [VO(H₃L)(H₂L)]³⁻ (12,96), [(VO)₂(H₃L)₃(H₄L)₂]⁴⁻ (12,82) электронные спектры поглощения представляют суммарный контур малоразрешенных полос светопоглощения. Разложение адсорбционных спектров на индивидуальные полосы с применением аппроксимации Гаусса позволило установить, что по мере увеличения содержания лиганда в составе комплексных частиц и при понижении степени его протонирования по мере возрастания рН раствора происходит батохромное смещение длинноволновой полосы $b_2 \rightarrow e_{\pi}^*$ электронного перехода с одновременным гиперхромным эффектом. Изменение состава гидроксиэтилидендифосфонатов оксованадия(IV) не влияет на положение максимума светопоглощения коротковолновой полосы $b_2 \rightarrow b_3^*$ электронного перехода, а при увеличении щелочности растворов для этой полосы регистрируются гипсохромный сдвиг с гипсохромным изменением оптических характеристик.

Ссылки

- [1] Попова Т.В., Щеглова Н.В., Смотрина Т.В., Мотовилова Е.В., *Бутлеровские сообщения*, **2013**, 36, 110.
- [2] Мотовилова Е.В., Попова Т.В., Щеглова Н.В., Смотрина Т.В., *Известия Уфимского научного центра РАН*, **2014**, 3, 82.
- [3] Попова Т.В., Щеглова Н.В., Киселева В.А., *Известия Академии Наук. Серия химическая*, **2015**, 8, 1857.
- [4] Бажина Е.С., Шмелев М.А., Бабешкин К.А., Ефимов Н.Н., Кискин М.А., Еременко И.Л., *Известия Академии наук. Серия химическая*, **2021**, 11, 2130.

ПРОВОДИМОСТЬ В «РАСТВОРНЫХ» ПЛЕНКАХ ПРИРОДНЫХ ПОРФИРИНОВ

Рычихина Е.Д.¹

¹ Ивановский государственный химико-технологический университет,
Иваново, пр. Шереметевский, 7
E-mail: katyrychikhina@gmail.com

Этиопорфирины и феофорбиды — полициклические соединения, ближайшие аналоги природного хлорофилла. Их доступность и фотофизические свойства определяют интерес исследователей к внедрению этих соединений в оптоэлектронные устройства, в частности в солнечные элементы различной конструкции [1].

В работе были получены тонкие пленки нескольких этиопорфиринов-I и метилфеофорбида *a*, H₂MePheo, методом drop-casting или spin-coating. В качестве подложек использовались кремниевые пластины со встречно-штырьевыми контактами с варьирующейся шириной зазора. Пленки этиопорфиринов наносились из толуола, а H₂MePheo – из раствора ацетон:этанол (4:1 об./об.).

Характеристики полученных тонкопленочных фоторезисторов нелинейно зависят от величины зазора, так как структура пленки состоит из отдельных зерен [2]. Исходя из данных в таблице 1 можно предположить характерный размер зерна около 3 мкм. Вид ВАХ степенной, с показателем >1, что соответствует режиму токов, ограниченных пространственным зарядом.

Таблица 1. Некоторые фотоэлектрические параметры пленок H₂MePheo и Cu-EtioP-I.

Параметры		H ₂ MePheo	Cu-EtioP-I
λ^Q_{\max} , нм (толуол)		671	564
30 μm	σ_{300} , Ом ⁻¹ ·см ⁻¹	$2,3 \cdot 10^{-12}$	$3,9 \cdot 10^{-12}$
	$I_{\text{light}}/I_{\text{dark}}$ (10 В)	~400	~500
10 μm	σ_{300} , Ом ⁻¹ ·см ⁻¹	$6,9 \cdot 10^{-11}$	$1,5 \cdot 10^{-11}$
	$I_{\text{light}}/I_{\text{dark}}$ (10 В)	~170	~10
3 μm	σ_{300} , Ом ⁻¹ ·см ⁻¹	$1,0 \cdot 10^{-10}$	-
	$I_{\text{light}}/I_{\text{dark}}$ (10 В)	~130	-

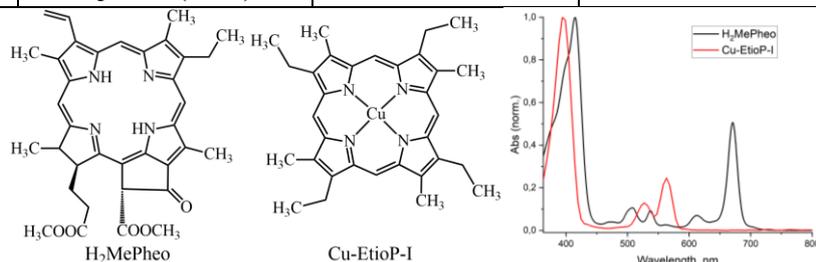


Рисунок 1. Структуры и электронные спектры поглощения H₂MePheo и Cu-EtioP-I.

Благодарность

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 20-13-00285).

Ссылки

- [1] Koifman O.I., Stuzhin P.A., Travkin V.V., Pakhomov G.L. *RSC Adv.*, **2021**, *11*, 15131-15152.
[2] Koifman, O. I., Rychikhina, E. D., Yunin, P. A., Koptyaev, A. I., Sachkov, Y. I., Pakhomov, G. L. *Colloids and Surfaces A*, **2022**, *648*, 129284

НОВЫЙ ГЕСКАМЕТИЛАТНЫЙ ОКТАЭДРИЧЕСКИЙ КЛАСТЕРНЫЙ КОМПЛЕКС РЕНИЯ КАК УДОБНЫЙ ПРЕКУРСОР ДЛЯ МОДИФИКАЦИИ ЛИГАНДНОГО ОКРУЖЕНИЯ

Сибиряков М.С.^{1,2}, Кашник И.В.¹, Брылев К.А.¹

¹ Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, д. 3

² Новосибирский Государственный Университет, г. Новосибирск, ул. Пирогова д.1
E-mail: M.Sibiryakov@g.nsu.ru

Гексарениевые октаэдрические комплексы с кластерным ядром $\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}^{2+/3+}$ (Q = S или Se) привлекают большое внимание в течение нескольких последних десятилетий. Данные соединения, фосфоресцирующие в красной области спектра, потенциально могут применяться в фотодинамической терапии, в катализе, а также как биовизуализаторы и рентгеноконтрастные агенты. Их общая формула – $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}\text{L}_6]^m$, где L – органические или неорганические внешние (апикальные) лиганды. Кластерное ядро является относительно инертной частью комплекса, однако апикальные лиганды могут быть замещены или модифицированы в ходе различных химических реакций. Эта особенность делает возможным не только получение новых кластерных соединений посредством реакций лигандного обмена, но и позволяет оказывать влияние на их физико-химические свойства. Сотрудниками ИНХ СО РАН были синтезированы халькогидроксиокомплексы $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{OH})_6]^{4-}$ (Q = S или Se), которые оказались удобными прекурсорами для проведения реакций лигандного обмена [1-3]. По причине нерастворимости гидроксиокомплексов в традиционных органических растворителях, реакции лигандного обмена проводились исключительно в водных растворах либо в расплавах органических пролигандов. Нами было найдено, что халькогидроксиокомплексы при комнатной температуре медленно растворяются в метаноле, и при этом происходит замещение гидроксолигандов на метилат-ионы. Метилатные комплексы были выделены и охарактеризованы в виде калиевых солей $\text{K}_4[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{MeO})_6]$. Вероятная лабильность и растворимость метилатных комплексов в органических растворителях позволит вовлекать их в новые растворные реакции обмена с органическими лигандами. На конференции будут представлены детали синтеза комплексов $\text{K}_4[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{MeO})_6]$ (Q = S или Se), особенности строения, физико-химических свойств и результаты их использования в качестве прекурсоров для растворных реакций лигандного обмена.

Благодарность

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

Ссылки

- [1] Shestopalov M.A., Zubareva K.A., Khripko O.P., Khripko Y.I., Solovieva A.O., Kuratieva N.V., Mironov Y.V., Kitamura N., Fedorov V.E., Brylev K.A., *Inorg. Chem.*, **2014**, 53, 9006.
- [2] Cordier S., Molard Y., Brylev K.A., Mironov Y.V., Grasset F., Fabre B., Naumov N.G., *J. Cluster Sci.*, **2015**, 26, 53.
- [3] Brylev K.A., Akhmadeev B.S., Elistratova J.G., Nizameev I.R., Gubaidullin A.T., Kholin K.V., Kashnik I.V., Kitamura N., Kim S.-J., Mironov Y.V., Mustafina A.R., *Inorg. Chem.*, **2019**, 58, 15889.

ПИНЦЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ Pd(II) NCS-ТИПА: СИНТЕЗ И ПРОТИВООПУХОЛЕВАЯ АКТИВНОСТЬ

Спиридонов А.А.^{1,2}, Алексанян Д.В.¹, Чурусова С.Г.¹, Козлов В.А.¹

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

² Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева,
125047, г. Москва, Миусская пл., д. 9

E-mail: fos@ineos.ac.ru

В настоящее время в ряду металлоорганических и координационных соединений переходных металлов ведется интенсивный поиск новых диагностических и терапевтических средств, в том числе противоопухолевых препаратов. Особое внимание уделяется комплексам пинцерного типа, в которых наличие легко модифицируемого тридентатного лигандного каркаса обеспечивает возможность тонкой настройки свойств всей системы. В то же время, в литературе описано лишь несколько примеров подобных металлациклов, где в качестве остова использованы гетероароматические фармакофорные фрагменты. В связи с этим нами был осуществлен синтез небольшой серии несимметричных пинцерных лигандов с индольным остовом, содержащих в качестве координационных "рук" тиофосфорильную группу и пиридиновое кольцо. Прямым циклопалладированием новых лигандов были получены соответствующие пинцерные комплексы Pd(II) NCS-типа (Рис. 1).

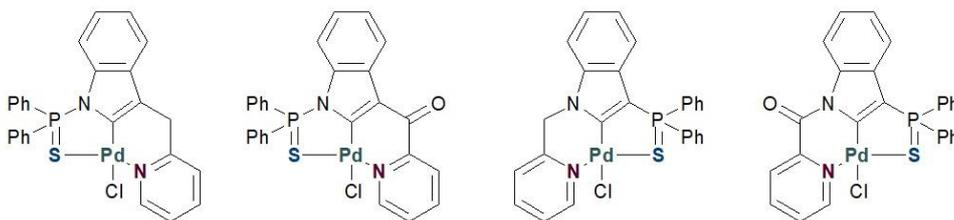


Рисунок 1. Пинцерные комплексы на основе тиофосфорилированных индолов.

Первичная оценка цитотоксичности полученных соединений на клетках трех опухолевых линий человека (рак молочной железы (MCF7), рак простаты (PC3) и рак толстой кишки (HCT116)) показала высокую активность металлокомплексов, обусловленную наличием ионов Pd(II) (свободные лиганды нетоксичны). При этом в случае некоторых палладциклов наблюдалась меньшая чувствительность нормальных клеток эмбриональной почки человека (HEK293), что говорит о высокой селективности действия подобных соединений. Наиболее активные комплексы оказались сопоставимы по цитотоксичности с клинически используемым препаратом – цисплатином, что делает перспективным дальнейший поиск новых потенциальных противоопухолевых препаратов на основе пинцерных комплексов палладия с тиофосфорилированными индольными лигандами.

Благодарность

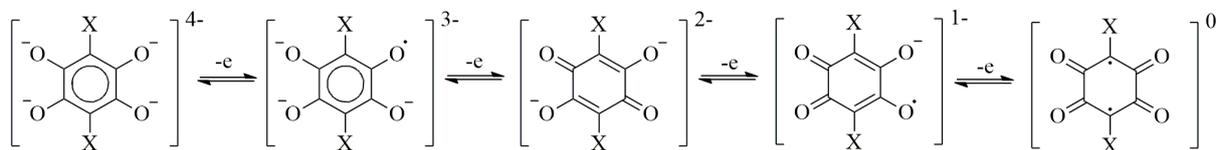
Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 22-13-00267).

МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ С РЕДОКС-АКТИВНЫМИ ЛИГАНДАМИ АНИЛАТНОГО ТИПА

Трофимова О.Ю., Пискунов А.В.

*Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН,
г. Нижний Новгород, ул. Троицкая, д.49
E-mail: olesya@iomc.ras.ru*

Создание металл-органических координационных полимеров (МОКП) на основе редокс-активных лигандов является одним из перспективных направлений развития супрамолекулярной химии. Дитопные анилатные лиганды являются отличным прекурсором для создания редокс-активных МОКП, так как, будучи связанными с металлами, они потенциально способны существовать в 5 различных редокс состояниях, представленных на схеме 1. Введение дополнительных нейтральных линкеров в звено полимера позволяет получать производные большей размерности с уникальными топологиями и физико-химическими свойствами.



X = H, t-Bu, Cl, Br, I, NO₂, CN

Схема 1.

В данной работе представлен синтез и физико-химические свойства смешаннолигандных МОКП с двумя типами органических линкеров в составе звена - анилатный лиганд, находящийся в дианионном состоянии, и нейтральный N-донорный лиганд (4,4'-дипиридил, 4,4'-триметил-дипиридин, ди-3,6-(4-пиридил)-1,2,4,5-тетразин и др.).

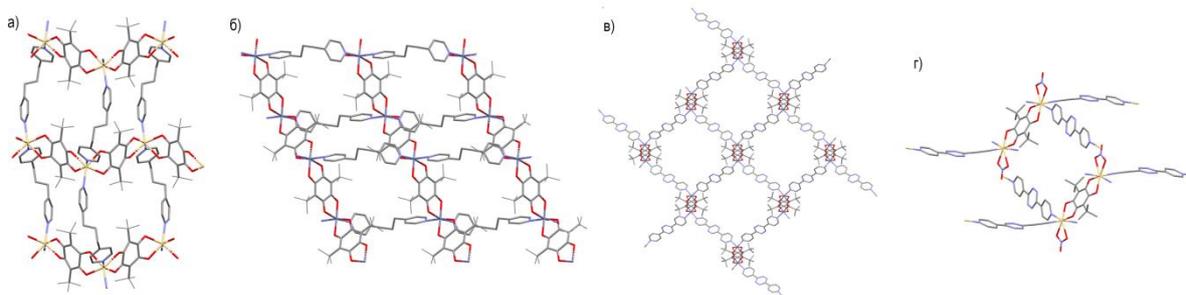


Рисунок 1. МОКП [Zn(pQ)(Pr-dipy)] (а), [Cd(pQ)(Pr-dipy)] (б), [Zn(pQ)(4py-tetraz)] (в), [Cd(pQ)(NO₃)(4py-tetraz)_{1.5}] (г). Где pQ – дианион 2,5-дигидрокси-3,6-ди-трет-бутил-пара-бензохинона, Pr-dipy - 4,4'-триметил-дипиридин, 4py-tetraz - ди-3,6-(4-пиридил)-1,2,4,5-тетразин

Благодарность

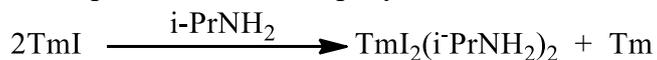
Работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам президента для государственной поддержки молодых российских ученых и по государственной поддержке ведущих научных школ. Проект № НШ-403.2022.1.3

ПЕРВЫЙ ПРИМЕР ДИСПРОПОРЦИОНИРОВАНИЯ ГАЛОГЕНИДА ОДНОВАЛЕНТНОГО ЛАНТАНОИДА

Фагин А.А., Бухвалова С.Ю., Бочкарев М.Н.

*Институт металлоорганической химии им. Г. А. Разуваева Российской академии наук,
603950, Россия, г. Нижний Новгород, ул. Тропинина, 49
E-mail: sv-4.4.1991@rambler.ru*

Соединения одновалентных лантаноидов до недавнего времени оставались неизученными. Единичные примеры галогенидов, имеющих предположительный состав LnX , были получены в специальной аппаратуре в жестких условиях (плазма электрической дуги, γ -облучении при 77К, лазерное испарение, реакции атомарного металла). Образование продуктов не имеет строгого подтверждения. Продукты не выделялись, свойства их не изучались. Нами недавно разработаны три способа синтеза иодида одновалентного тулия TmI : реакции Tm с KI , TmI_2 с NdI_2 , Tm с I_2 [1]. Все три метода дают TmI в составе твердой трудно разделяемой смеси Tm , KI , TmI_2 или TmI_2 , NdI_3 , или Tm , TmI_2 . Образование TmI подтверждено магнитными измерениями и реакциями с ТГФ, фенилацетиленом, нафталином и периленом. Последний метод (реакция опилок тулия с иодом) дает наиболее удобный для последующих исследований образец TmI . Продукт выделяется с выходом 25% в смеси с металлическим Tm и TmI_2 . Магнитный момент продукта 6.0 МБ соответствует смеси Tm(m) 65%, Tm^{2+} 14% и Tm^{1+} 21%. При добавлении к продукту изопропиламина немедленно образуется зеленый раствор TmI_2 и выпадает порошкообразный осадок металлического тулия (магнитный момент 7.5 МБ). При повторной экстракции зеленая окраска раствора появляется в течение 10-15 минут. При третьей экстракции растворитель не окрашивается. После удаления растворителя из раствора выделены зеленые кристаллы $\text{TmI}_2(\text{i-PrNH}_2)$ с выходом 92 % (магнитный момент 4.8 МБ). Суммарный магнитный момент металлического тулия (не вступившего в реакцию и выделившегося) и полученного $\text{TmI}_2(\text{i-PrNH}_2)_2$ 6.8 МБ. Увеличение суммарного магнитного момента продуктов подтверждает присутствие в исходном веществе иодида одновалентного тулия TmI и его диспропорционирование при помещении в среду i-PrNH_2 .



Аналогичное превращение протекает в среде ДМЕ, давая $\text{TmI}_2(\text{DME})_3$ и Tm , но скорость диспропорционирования в этом случае значительно меньше.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 22-23-20149).

Ссылки

[1] Фагин А.А., Бухвалова С.Ю., Бочкарев М.Н.. *Коорд. хим.*, 2022, Т. 48, №11 (принята в печать)

СИНТЕЗ КОНЬЮГАТОВ БИС(ДИКАРБОЛЛИЛ) КОБАЛЬТА И ЖЕЛЕЗА С ХОЛЕСТЕРИНОМ

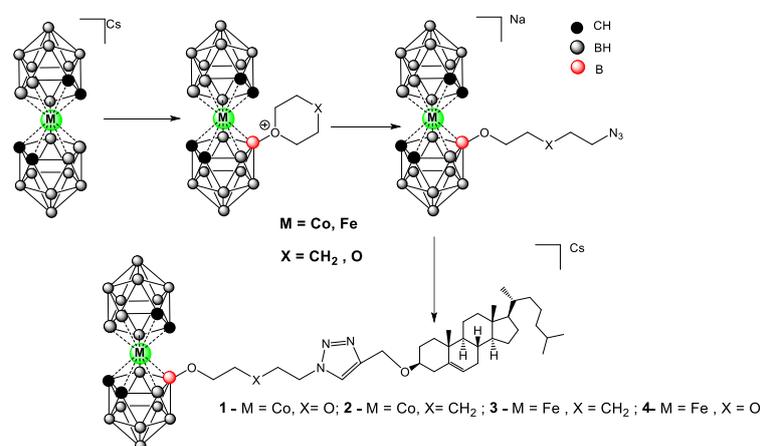
Эрдели К.Э.^{1,2}, Тимофеев С.В.², Друзина А.А.²

¹Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики», Москва, Россия

² Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, Москва, Россия
erd.cyrill@gmail.com

Бор-нейтронозахватная терапия (БНЗТ) — это бинарная противораковая технология, основанная на ядерной реакции двух нетоксичных компонентов - нерадиоактивного ^{10}B и низкоэнергетических тепловых нейтронов, которая приводит к образованию продуктов, поражающих раковую клетку.

Целью данной работы стал синтез ряда новых биоконъюгатов на основе бис(дикарболлидов) кобальта и железа с холестерином. [1–3]



Были синтезированы новые биоконъюгаты на основе бис(дикарболлид)ов железа и кобальта. Полученные соединения выделены и охарактеризованы методами ЯМР ^1H , ЯМР ^{11}B , ЯМР ^{13}C -спектроскопии и масс-спектрометрией высокого разрешения. Также было проведено исследование на цитотоксичность полученных соединений, которое показало, что токсичным для клеток является лишь один биоконъюгат из четырех. Оставшиеся три соединения были отправлены на исследования селективности накопления в клетках для их возможного дальнейшего использования в БНЗТ.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант: 20-73-00228).

Список литературы

1. Druzina A.A. et al. 'Click' synthesis of cobalt bis(dicarbollide)-cholesterol conjugates // Mendeleev Commun. Elsevier Srl, 2019. Vol. 29, № 6. P. 628–630.
2. Lobanova I. et al. Synthesis and the structure of 8-tetrahydrofuronium and 8-tetrahydropyryonium derivatives of iron bis(dicarbollide)(-I) and their cleavage reactions // Dalt. Trans. 2015. Vol. 44, № 4. P. 1571–1584.
3. I.D. Kosenko, I.A. Lobanova, L.A. Chekulaeva, I.A. Godovikov and V.I.B. Synthesis of 1,4-disubstituted 1,2,3-triazoles based on cobalt bis(1,2-dicarbollide). 2013. Vol. 62, № 2. P. 497–503.

Заочное участие.

КОМПЛЕКСЫ МЕДИ(II) С РЕДОКС-AКТИВНЫМИ ЛИГАНДАМИ НА ОСНОВЕ КАТЕХОЛАЛЬДИМИНОВ

Барышникова С.В., Арсеньев М.В., Поддельский А.И.

*Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук,
г. Нижний Новгород, ул. Тropicина, 49
E-mail: baryshnikova@iomc.ras.ru*

В химии комплексов фенолятных лигандов наиболее изученными являются пирокатехиновые лиганды. Данный класс соединений образуют множество устойчивых координационных соединений практически со всеми известными металлами и находит применение в медицине, биохимии, катализе, хелатирующих агентах и т.п. При этом формально пирокатехины являются редокс-активными, поскольку обладают способностью обратимо отдавать один или несколько электронов, находясь в координационной сфере металла, с образованием различных редокс-форм и с сохранением координационного соединения. Введение различных заместителей в ароматическое кольцо таких лигандов позволяет не только изменять потенциалы переходов между различными окислительно-восстановительными формами лигандов, но и варьировать пространственные затруднения в координационных соединениях, получая как координационно-насыщенные, так и координационно-ненасыщенные комплексы металлов. Таким образом, по обменной реакции в среде метанола в отсутствие основания получены и охарактеризованы плоско-квадратные комплексы меди(II) на основе пространственно-затрудненных катехолальдиминов. Кристаллическое строение комплексов меди(II), содержащих в б-ом положении при атоме азота 4-фтор- и 4-метил-фенильные фрагменты, установлено с помощью РСА. (Рисунок 1). Окислительно-восстановительные свойства O,N – хелатных комплексов меди(II) исследовали методом ЦВА в растворе хлористого метилена.

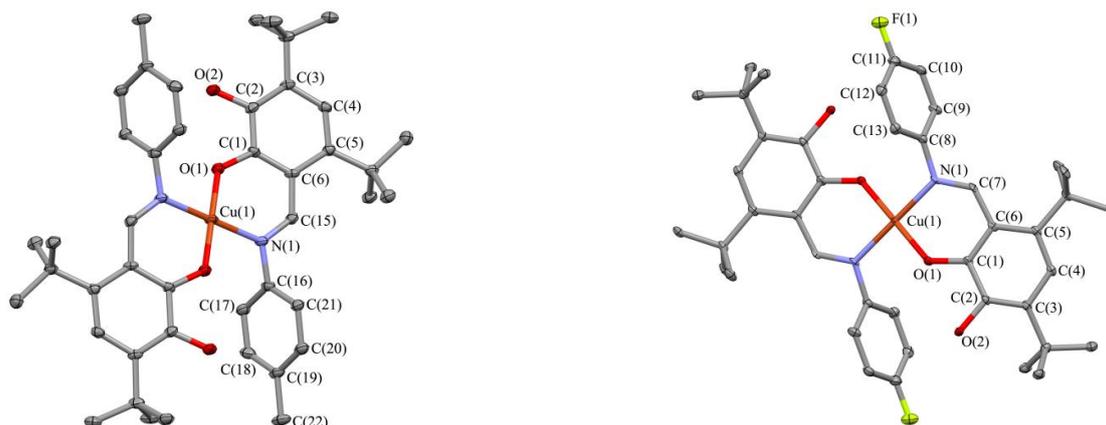


Рисунок 1. Молекулярное строение комплексов меди(II). Приведены тепловые эллипсоиды 50%-ной вероятности. Атомы водорода не показаны.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам Президента Российской Федерации (стипендии Президента Российской Федерации молодым ученым и аспирантам № СП-2139.2021.1)

ПОЛИКАРБОКСИЛАТНЫЕ И О-СЕМИХИНОЛЯТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В ОБЛАГОРАЖИВАНИИ УГЛЕВОДОРОДНОГО ТОПЛИВА И ПОЛУЧЕНИИ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ СЕРЫ

Берберова Н.Т., Стороженко В.Н., Охлобыстин А.О.

*Астраханский государственный технический университет, г. Астрахань, ул.Татищева,16
E-mail: nberberova@gmail.com*

В связи с постоянным ужесточением экологических характеристик нефтепродуктов особое значение приобретают эффективные методы удаления из углеводородов остаточных примесей высокотоксичных и коррозионно-активных сернистых примесей, таких как сероводород и тиолы. С другой стороны, данные сернистые соединения могут представлять интерес в качестве исходных соединений в синтезе органических соединений серы, обладающих потенциальной биологической активностью.

Кластерные структуры на основе пивалатов и малонатов переходных металлов (Cu, Ni, Co, Fe, Zn) оказались эффективными модификаторами силикагеля, позволяющие после ультразвуковой обработки адсорбента (силикагеля) комплексами очищать углеводородное топливо до нормативных показателей по содержанию серы. В случае карбоксилатов цинка образуются сульфиды цинка, обладающие противоклецевым и противогрибковым действием. Продемонстрирован синергизм действия эквимольных смесей различных пивалатов при адсорбции сернистых компонентов на силикагеле.

Металлокомплексы с редокс-активными (бис-аминофенолятными и аминотиофенолятными) лигандами использованы для модификации носителя $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, что позволило снизить содержание кислых сернистых компонентов в модельном дизельном топливе до 5 ppm. и в нагретом до 50-80°C мазуте до нормативных значений.

С другой стороны, о-семихинолятные комплексы металлов являются прекрасными редокс-реагентами, позволяющими переводить сероводород и тиолы в соответствующие ион-радикалы, которые вступают во взаимодействие с различными органическими субстратами, образуя биологически активные симметричные и несимметричные моно- и дисульфиды. Подобные взаимодействия реализуются благодаря уникальной особенности данных комплексов осуществлять каскад обратимых редокс-переходов.

Таким образом, показана возможность применения извлеченных сернистых токсикантов в получении органических соединений серы с практически полезными свойствами.

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ АНТИБИОТИКОВ С ПОМОЩЬЮ МЕМБРАН НА ОСНОВЕ КЛОЗО-БОРАТНОГО АНИОНА

Бетенев Г.И.¹, Турышев Е.С.², Копытин А.В.²

¹ Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
г. Москва, Миусская пл., 9, 125047

² Институт общей и неорганической химии, г. Москва, Ленинский пр-т, 31, 119071
E-mail: glebbetenev@mail.ru

Эритромицин представляет собой антибиотик, применяемый для лечения бактериальных инфекций, поэтому продолжается работа над усовершенствованием способов определения антибиотиков в водных растворах [1].

Использование потенциометрии, как перспективного метода в решении этой проблемы, предполагает изучение новых электроактивных компонентов в селективных мембранах [2]. Предложенный сенсор обладает селективностью по отношению к неорганическим катионам с пределом обнаружения $8,7 \cdot 10^{-7}$ М для катиона эритромицина. Состав мембраны: активный компонент ($\text{CsB}_{10}\text{H}_9\text{S}(\text{C}_{18}\text{H}_{37})_2$) – 1% масс, пластификатор (бис(2-бутилпентил)адипинат) – 70% масс, полимерная матрица (ПВХ высокомолекулярный) – 29% масс.

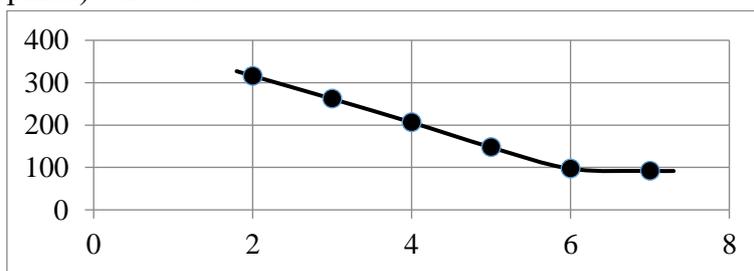


Рисунок 1. Электродная функция для эритромицина.

Такой датчик, имеющий широкий диапазон линейности от 2 до 6, может рекомендоваться для измерения эритромицина в водных растворах.

Таблица 1. Коэффициенты селективности по отношению к некоторым неорганическим ионам.

Ион	NH_4^+	Li^+	Na^+	Rb^+	Cs^+	Ba^{2+}	Sr^{2+}	Ca^{2+}
$\text{pK}_{\text{ссл}}$	3,7	3,9	3,9	3,5	3,4	3,9	4,0	4,1

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ИОНХ РАН. Исследования проводились с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

Ссылки

[1] Turyshev E.S., Kopytin A.V., Zhizhin K.Y., Kubasov A.S., Shpigun L.K., Kuznetsov N.T., *Talanta*, **2022**, 241, 123239.

[2] Kubasov A.S., Turyshev E.S., Kopytin A.V., Shpigun L.K., Zhizhin K.Y., Kuznetsov N.T., *Inorganica Chimica Acta*, **2021**, 514, 119992.

КАРКАСНЫЕ КОМПЛЕКСЫ (Cu, Mn, Ln) С СЕСКВИОКСАНОВЫМИ ЛИГАНДАМИ: КАТАЛИТИЧЕСКИЕ И ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Биляченко А.^{1,2}

¹ ИНЭОС РАН, Москва, ул. Вавилова, 28

² РУДН, Москва, ул. Миклухо-Маклая, 6

E-mail: bilyachenko@ineos.ac.ru

Сил- и гермесеквиоксановые лиганды - структурные (матричные) компоненты многочисленных каркасных полиядерных металлокомплексов [1-3]. Преимуществами молекулярного дизайна в ряду этих соединений являются: широкое варьирование комбинаций металлов/лигандов, эффекты инкапсулирования и супрамолекулярного упорядочения.

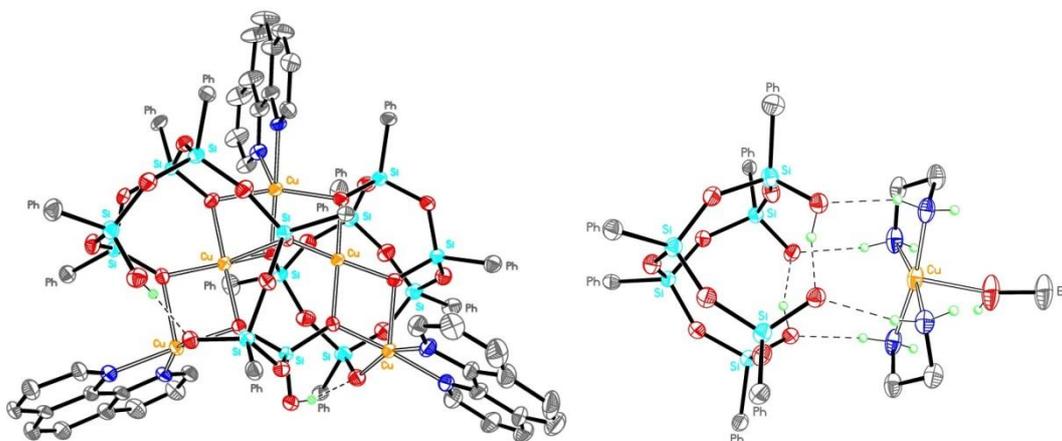


Рисунок 1. Примеры молекулярных структур Cu(II)-фенилсилсесквиоксанов

Функциональные свойства металлосесквиоксанов включают высокую каталитическую активность в гомогенных реакциях органического синтеза [4], проявление (моно)молекулярного магнетизма [5] и фотофизические эффекты, в том числе возможность создания лантанидных термометров [6]. В докладе будут представлены актуальные результаты работы нашей группы.

Благодарность

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-13-00250, <https://rscf.ru/project/22-13-00250/>

Ссылки

- [1] M.M. Levitsky, A.N. Bilyachenko, *Coord. Chem. Rev.*, **2016**, 306, 235
- [2] M.M. Levitsky, A.N. Bilyachenko, E.S. Shubina, *Coord. Chem. Rev.*, **2019**, 386, 209
- [3] M.M. Levitsky et al. *J. Clust. Sci.*, **2019**, 30, 1283
- [4] G.S. Astakhov et al. *Inorg. Chem. Front.*, **2022**, <https://doi.org/10.1039/D2QI01054B>
- [5] A.N. Kulakova et al. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2021**, 2696
- [6] K. Nigoghossian et al. *RSC Adv.*, **2021**, 11, 34735

НЕЭМПИРИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ОБМЕННЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ МО С ПЕРЕХОДНЫМИ МЕТАЛЛАМИ В КОМПЛЕКСАХ С ДИТИОКСАМИДОМ

Алдошин С.М.¹, Боженко К.В.^{1,2}, Утенышев А.Н.¹

¹ *Институт проблем химической физики Российской академии наук,
Черноголовка, 142432, Проспект ак. Н.Н.Семенова, 1.*

² *Российский университет дружбы народов (РУДН),
Москва, 117198, ул. Миклухо-Маклая, д.6. Факс +7 (49652) 23507.*

E-mail: bogenko@icp.ac.ru

Выполнены квантово-химические расчеты комплексов $[(L)_2M1^{3+}(L)M2^{2+}(L)_2]^{5-}$ ($M1^{3+}$ – ион Мо в степени окисления +3 и $M2^{2+}$ – ионы 3d и 4d переходных металлов в степени окисления +2 (Fe, Ru, Rh, Pd), L-дитиооксамид) для поиска пар металлов, отвечающих максимальному значению константы обменного взаимодействия J. Расчеты геометрической структуры комплексов выполнены в приближении B3LYP/LANL2DZ (GAUSSIAN-09 [1]) и константы J в приближении B3LYP/TZV (ORCA [2]). Показано, замена ионов 3d переходных металлов в степени окисления +2 на ионы 4d переходных металлов в степени окисления +2 приводит к увеличению J. Обнаружена корреляция J с суммарным изменением спиновой плотности на металлах $M1^{3+}$ и $M2^{2+}$ в комплексах по сравнению с изолированными катионами $M1^{3+}$ и $M2^{2+}$. Таким образом, подтверждено и уточнено предположение об увеличении J при переходе от 3d к 4d ионам металлов в степени окисления +2. Можно ожидать, что переход от ионов 4d-металлов в степени окисления +2 к ионам 5d-металлов в степени окисления +2 той же группы будет сопровождаться дальнейшим увеличением ферромагнитного обменного взаимодействия в комплексах данного типа. Чем больше перераспределение спиновой плотности от одного атома металла к другому в результате образования комплекса, тем больше величина константы J. Это проясняет физический смысл константы обменного взаимодействия. Полученные закономерности позволяют давать рекомендации химикам-синтетикам по выбору компонент магнитной подрешетки, обладающих максимальным ферромагнитным обменным взаимодействием.

Благодарность

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием № АААА-А19-119092390079-8 для Института проблем химической физики Российской академии наук.

Ссылки

1. M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, et al., 2009, *Gaussian 2009*.
2. F. Neese, The ORCA program system. Wiley interdisciplinary Reviews - Computational Molecular Science, 2012, 2, 73.

ЛЮМИНЕСЦИРУЮЩИЕ ТЕТРАЯДЕРНЫЕ КЛАСТЕРЫ МЕДИ(I) С ДИАЛКИЛЦИАНАМИДНЫМИ ЛИГАНДАМИ

Тойка Ю.Н.¹, Бокач Н.А.¹

¹ Санкт-Петербургский государственный университет,
199034 Санкт-Петербург, Университетская наб., д. 7-9
E-mail: n.bokach@spbu.ru

Галогениды меди(I) склонны к образованию полиядерных комплексов с мостиковыми галогенидными лигандами. Достаточно распространены иодидные кубаноподобные кластеры меди(I) с ядром Cu_4I_4 и различными органическими *N*- и *P*-донорными лигандами. Эти комплексы примечательны тем, что они люминесцируют как в растворе, так и в твердой фазе [1]. Высокая структурная гибкость фрагмента Cu_4I_4 делает комплексы чувствительными к изменениям во внешней среде и способными к проявлению сольватохромной, термохромной и механохромной люминесценции [1, 2].

Следует отметить, что среди подобных комплексов с нитрильными лигандами до сих пор были известны единичные соединения, например, кластер $[Cu_4I_4(NCMe)_4]$, для которого отмечалась малая устойчивость уже при комнатной температуре. Исходя из представления о более выраженных донорных свойствах диалкилцианамидов $NCNR_2$ как лигандов с нитрильной группой, была поставлена задача синтезировать соответствующие комплексы $[Cu_4I_4(NCNR_2)_4]$ и исследовать их свойства.

Пять комплексов $[Cu_4I_4(NCNR_2)_4]$ ($R_2 = Me_2$ **1**, Et_2 **2**, C_4H_8 **3**, C_5H_{10} **4**, C_4H_8O **5**) были получены в ходе реакции иодида меди(I) с трехкратным избытком соответствующего диалкилцианамиды и охарактеризованы данными атомно-эмиссионной спектроскопии (Cu), CHN элементного анализа, рентгенофазового анализа и ИК спектроскопии. Для всех соединений на основании данных РСА была установлена структура в твердой фазе и показано, что кристаллическая организация соединений различна и зависит от размера заместителя NR_2 органического лиганда. От природы заместителя также зависит устойчивость комплексов, наиболее устойчивыми оказались соединения **3–5** с циклическими заместителями.

Изучение фотофизических свойств комплексов позволило установить, что комплексы поглощают свет в УФ-вид диапазоне на длине волны с максимумом 360-365 нм. При облучении твердых комплексов на длине волны 365 нм наблюдается люминесценция с основным максимумом при 554-600 нм и временами жизни возбужденного состояния в несколько микросекунд. Эта фосфоресценция хорошо согласуется с описанной в литературе для комплексов кубанового типа $[Cu_4I_4L_4]$ [3] и может быть обусловлена кластер-центрированными переходами (смешанным металл-металл и галогенид→металл).

Благодарность

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект 22-13-00078).

Ссылки

- [1] J. Troyano, F. Zamora, S. Delgado, *Chem. Soc. Rev.*, **2021**, 50, 4606-4628.
- [2] S. Perruchas, *Dalton Trans.*, **2021**, 50, 12031-12044.
- [3] P. C. Ford, E. Cariati, J. Bourassa, *Chem. Rev.*, **1999**, 99, 3625-3648.

ЦИКЛОМЕТАЛЛИРОВАННЫЕ КОМПЛЕКСЫ ИРИДИЯ(III) С НОРБОРЕНЗАМЕЩЕННЫМИ ПИКОЛИНАТНЫМИ ЛИГАНДАМИ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ ВОДОРАСТВОРИМЫЕ ПОЛИМЕРЫ НА ИХ ОСНОВЕ

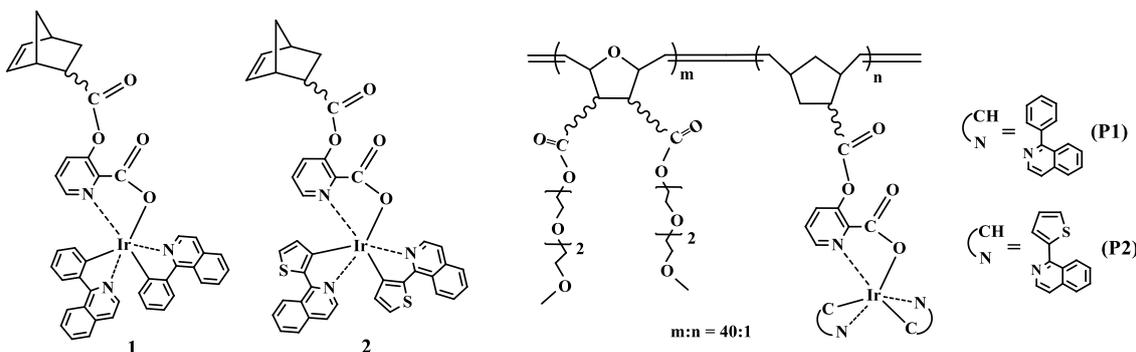
Бочкарев Л.Н.¹, Паршина Ю.П.¹, Ковылина Т.А.¹, Конев А.Н.¹, Беликов А.А.¹,
Комарова А.Д.², Щеславский В.И.², Игнатова Н.И.², Ширманова М.В.²

¹ Институт металлоорганической химии им. Г. А. Разуваева Российской академии наук,
603950, Россия, г. Нижний Новгород, ул. Тропинина, д. 49.

² Приволжский исследовательский медицинский университет, Нижний Новгород, Россия
603005, Россия, г. Нижний Новгород, пл. Минина и Пожарского, д.10/1

E-mail: lnb@iomc.ras.ru

Синтезированы новые циклометаллированные комплексы иридия(III) с норборензамещенными пиколинатными лигандами (соединения **1**, **2**) и на их основе методом метатезисной полимеризации получены водорастворимые полимеры **P1** и **P2**, проявляющие интенсивную фотолюминесценцию красно-оранжевого (**P1**) и красного (**P2**) цветов.



Эмиссия полимеров **P1** и **P2** обусловлена переходами с переносом заряда с металла на лиганд (³MLCT) и лиганд-центрированными (³LC) переходами в циклометаллированных комплексах иридия, связанных с полимерной цепью. Квантовые выходы ФЛ полимеров в дегазированных растворах CH₂Cl₂ и H₂O составляют 16.4%, 3.6% и 8.8%, 2.4% соответственно. В азрированных растворах CH₂Cl₂ и H₂O квантовые выходы уменьшаются соответственно в 4-6 раз и в 1.5-1.8 раза. Время жизни фосфоресценции **P1** и **P2** в дегазированных водных растворах составляют соответственно 2.0 мкс и 3.4 мкс и уменьшается в 1.4-1.9 раза в азрированных растворах. Полимер **P1** проявляет низкую цитотоксичность (IC₅₀ > 100 мкМ) по отношению к клеткам СТ26 (колоректальный рак мыши), легко проникает в клетки и локализуется в цитоплазме. Методом фосфоресцентного макроимиджинга установлено, что время жизни фосфоресценции **P1** в клетках in vitro в условиях нормоксии и гипоксии различается в 2.5 раза, что позволяет рассматривать **P1** как потенциальный сенсор кислорода клетках in vitro.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 20-03-00102.

СИНТЕЗ ПОЛИСТИРОЛА В ПРИСУТСТВИИ ПАРАМАГНИТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ОЛОВА(IV): ВЛИЯНИЕ РЕДОКС-АКТИВНОГО ЛИГАНДА

Лизьякина О.С.¹, Ваганова Л.Б.¹, Арсеньева К.В.², Чегерев М.Г.³,
Пискунов А.В.², Гришин Д.Ф.¹

¹ Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23/5

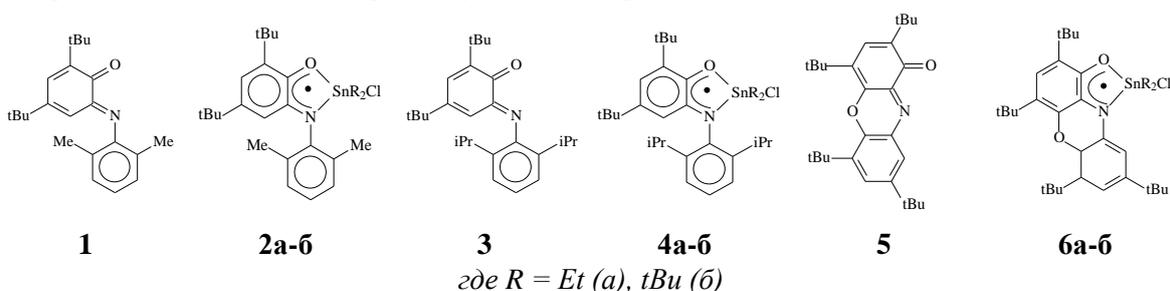
² Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева
г. Нижний Новгород, ул. Тропинина, 49

³ Институт физической и органической химии ЮФУ
г. Ростов-на-Дону, пр. Стачки, 194/2

E-mail: vaganova_lb@mail.ru

Хиноидные соединения широко используются в полимерной химии [1]. В зависимости от условий реакции возможны ингибирование или инициирование процесса [1], а также осуществление полимеризации в контролируемом режиме [2, 3].

Целью работы стало сравнение процессов полимеризации стирола (СТ) с участием **1-6** при 70-110°C. Инициатором служил динитрил азоизомасляной кислоты (ДАК).



Установлено, что **1**, **3** и **5** снижают скорость полимеризации СТ пропорционально их концентрации. Степень превращения мономера уменьшается до ~ 40-70%. Зависимости среднечисленной молекулярной массы (M_n) полиСТ от конверсии имеют линейный вид. Коэффициенты полидисперсности (\bar{D}) полиСТ не зависят от состав иминохинона и при 70-90°C остаются ~ 1.8-2.2, а при 110°C снижаются с 2.2 до 1.6. Введение **2a-б**, **4a-б** и **6a-б** так же приводит к снижению скорости полимеризации СТ. При 70-90°C общие скорости процессов с участием комплексов с *трет*-бутильными заместителями оказываются выше, чем с производными с этильными заместителями и лигандами в свободном состоянии, а при 110°C практически совпадают. Линейный рост M_n полиСТ с увеличением конверсии наблюдается для каждого из комплексов. Для полиСТ, синтезированного с участием **2a-б** и **4a-б**, характерны значения M_n ниже теоретически рассчитанных. В случае использования **6a-б** экспериментальные и теоретические зависимости M_n от конверсии совпадают, а значения \bar{D} образцов полиСТ, полученных с участием **6a** и **6б**, при 90-110°C снижаются в пределах 1.7-1.2 и 2.0-1.5 соответственно. Все образцы полиСТ, полученные с участием **1-6**, реиницируют полимеризацию СТ. При использовании на стадии синтеза макроинициатора **6a** удается сохранить \bar{D} постполимеров ~ 1.2.

Ссылки

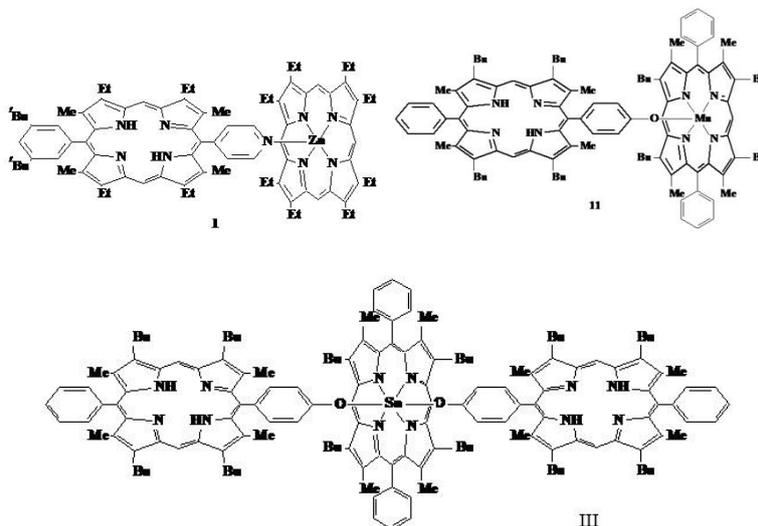
- [1]. Колякина Е.В., Гришин Д.Ф. *Успехи химии*, **2011**, 80, 715.
[2]. Гришин Д.Ф., Ваганова Л.Б., Пискунов А.В. и др. *Доклады АН*, **2012**, 447, 634.
[3]. Ваганова Л.Б., Лизьякина О.С., Чегерев М.Г. и др. *Высокомолекулярные соединения*, **2017**, 59Б, 326.

КОНСТРУИРОВАНИЕ ДИМЕРНЫХ И ТРИМЕРНЫХ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ ЗА СЧЕТ ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ ПОРФИРИНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ Zn^{II}, Mn^{III} И Sn^{IV}

Горнухина О.В., Кувшинова Е.М., Семейкин А.С.

Ивановский государственный химико-технологический университет, г. Иваново,
Шереметевский пр., д. 10
E-mail: gornoukhina@isuct.ru

Супрамолекулярные системы на основе порфиринов и родственных соединений можно рассматривать в качестве основы для конструирования новых типов лигандов для полиядерных соединений, так как они обладают широким спектром практически полезных свойств. В данной работе представлены способы конструирования некоторых димерных (I, II) и тримерных (III) ансамблей, образующихся за счет донорно-акцепторных взаимодействий порфириновых комплексов Zn^{II}, Mn^{III} и Sn^{IV}.



Все синтезированные соединения, не смотря на сложность строения, выделены персонально с высокой степенью чистоты. Проведено исследование экстраординационных свойств, полученных супрамолекул по отношению к азотсодержащим основаниям. Определены кинетические параметры данных процессов и установлены характерные зависимости устойчивости этих молекулярных ансамблей. Структура молекулярного ансамбля III определена на основании анализа спектров ¹H ЯМР по химическим сдвигам сигналов *o*- и *m*-протонов феноксигруппы, координированной металлопорфирином: $\Delta\delta = \delta(\text{комплекса}) - \delta(\text{фенола})$.

Благодарность

Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР (Тема № FZZW-2020-0008) и с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, соглашение № [075-15-2021-671](#)).

СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА НИТРОПРУССИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ МЕДИ(II)

Гостева А.Н.¹, Якушев И.А.², Семушина Ю.П.¹

¹ ИХТРЭМС КНЦ РАН, Мурманская обл., г. Апатиты, ул.Академгородок, д. 26а.

² ИОНХ им. Н.С. Куранкова РАН, г. Москва, Ленинский проспект, 31.

E-mail: angosteva@list.ru

В литературе широко известны кристаллические структуры нитропруссидов с общей формулой $M[Fe(CN)_5NO] \cdot xH_2O$ ($M=Fe, Co, Ni$) [1], $M[Fe(CN)_5NO]$ (M - комплекс переходного металла и $C_{10}H_8N_2 = bipy$) [2] и др. Медь-бипиридиновые комплексы могут быть использованы в качестве катализаторов гидролиза триэфиров фосфатов, таких как те, которые содержатся в токсичных нервно-паралитических агентах [3]. Поэтому исследование свойств нитропруссидных комплексов меди(II) является актуальным.

В данной работе показано, что $[Cu(dipy)_3](NO_3)_2 \cdot H_2O$ легко вступает в реакцию с нитропруссидом натрия, образуя при этом кристаллогидрат двойной комплексной соли (ДКС) $[Cu(dipy)_3][Fe(CN)_5NO] \cdot 4.4H_2O$ в небольшом количестве (Рис. 1а), причем одновременно с ним в качестве основного продукта в кристаллической фазе образуются игольчатые кристаллы комплекса молекулярного строения $[Cu(bipy)_2][Fe(\mu-CN)(CN)_4NO] \cdot 3H_2O$, в котором одна из терминальных цианидных групп нитропруссид-аниона координируется на атом меди комплексного катиона $[Cu(bipy)_2]^{2+}$ и становится мостиковой, образуя биядерную биметаллическую структуру (Рис. 1б).

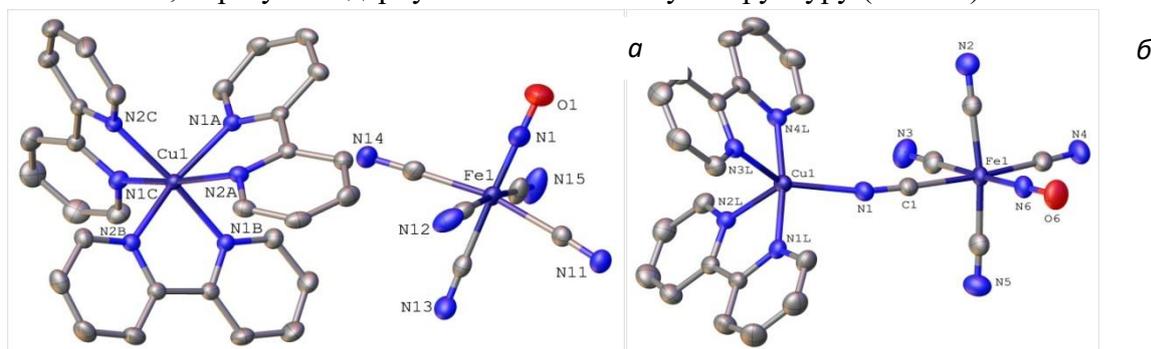


Рис. 1. Молекулярная структура катионно-ионного комплекса $[Cu(dipy)_3][Fe(CN)_5NO] \cdot 4.4H_2O$ и цианидно-мостикового $[Cu(bipy)_2][Fe(\mu-CN)(CN)_4NO] \cdot 3H_2O$.

Строение полученных соединений установлено при помощи рентгеноструктурного анализа и подтверждено данными химического, ИК-спектрометрического и рентгенофазового анализа.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке НИР № FMEZ-2022-0017 и Совета по грантам Президента Российской Федерации в рамках научного проекта МК-5323.2021.1.3. Исследования проводились с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

Ссылки

- [1] Gómez, J. Rodríguez-Hernández, E. Reguera *Powder Diffraction*, **2007**, 22, 27-34
- [2] Y. Avila, H. Osiry et al. *Journal of Coord. Chem.* **2020**, 73
- [3] J.R. Morrow, W.C. Troglor *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 3387–3394

ОЛОВООРГАНИЧЕСКИЕ КОМПЛЕКСЫ С ЛЕКАРСТВЕННЫМ ПРЕПАРАТОМ АБИРАТЕРОН

Грачева Ю.А., Берсенева Д.А., Шпаковский Д.Б., Милаева Е.Р.

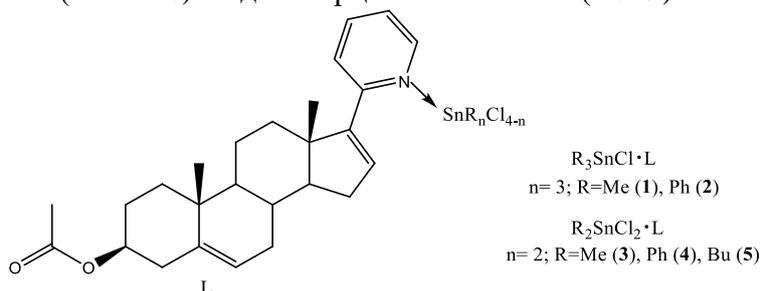
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет,
Москва, Ленинские годы 1, стр. 3

E-mail: jullina74@mail.ru

Рак предстательной железы является второй ведущей причиной смерти у мужчин. Биосинтез андрогенов может способствовать прогрессированию рака предстательной железы. Абиратерона ацетат (Zytiga) является селективным ингибитором цитохрома P450, а также биосинтеза андрогенов [1].

Ранее нами было показано, что карбоксилаты олова на основе полициклических холановых кислот обладают цитотоксическими свойствами и индуцируют апоптоз путем индукции ареста S фазы клеточного цикла [2].

Целью настоящей работы является синтез новых гибридных комплексов олова (IV) с ацетатом абиратерона (L), общей формулы $R_2SnCl_2 \cdot L$ и $R_3SnCl \cdot L$. Все соединения охарактеризованы по данным ЯМР 1H , ^{13}C . Координация с атомом олова осуществляется за счет атома N фрагмента пиридина, на что указывают существенные сдвиги в слабое поле сигналов протонов пиридинового фрагмента в спектрах ЯМР по сравнению с исходным лигандом. Изучена цитотоксическая активность соединений *in vitro* на клеточных линиях рака предстательной железы (PC3), рака молочной железы (MCF7), рака толстой кишки (HCT116) и аденокарциномы легкого (A549).



Показано, что комплексы Sn(IV) с фрагментом абиратерона проявляют цитотоксическую активность на всех изученных клеточных линиях в наномолярном диапазоне. Установлено влияние природы и числа алкильных/арильных фрагментов на активность. Наиболее эффективным оказался комплекс олова с тремя фенильными заместителями $Ph_3SnCl \cdot L$. Обнаружена его селективность по отношению к раку молочной железы ($IC_{50} - 80nM$) и раку предстательной железы ($IC_{50} - 120nM$), причем активность абиратерона существенно ниже, что позволяет рассматривать полученные комплексы в качестве потенциальных противоопухолевых агентов.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (№ 22-23-00295).

Ссылки

[1] Hoy S.M., *Drugs*, 2013, 73, 2077.

[2] Antonenko T.A., Shpakovsky D.B., Berseneva D.A., Gracheva Y.A., Dubova L.G., Shevtsov P.N., Milaeva E.R., *J. Organomet. Chem.* 2020, 909, ID. 121089.

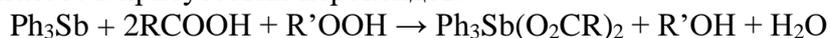
СИНТЕЗ СОЕДИНЕНИЙ $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{CR})_2$ С НЕПРЕДЕЛЬНЫМИ КИСЛОТАМИ

Гущин А.В., Малеева А.И., Вахитов В.Р., Андреев П.В., Сомов Н.В.

*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, пр. Гагарина
23, Нижний Новгород, 603022, Россия
E-mail: gushchin4@yandex.ru*

В настоящее время развивается химия полимеров, содержащих сурьму. Сурьмаорганические производные могут встраиваться как в основную цепь макромолекул, так и в качестве заместителей в боковой цепи. Акрилаты, метакрилаты, винилбензоаты и другие производные сурьмы, способные к полимеризации, уже использованы для синтеза металлосодержащих полимеров на основе метилметакрилата, стирола, винилацетата, акриловой кислоты, проявляющих фунгицидную и биоцидную активность.

Ряд дикарбоксилатов трифенилсурьмы, а также дициннамат три-*n*-толилсурьмы, получали известным методом окислительного присоединения трифенилсурьмы к карбоновой кислоте в присутствии пероксидов:



$\text{R} = \text{CH}=\text{CHMe}$, $\text{CH}=\text{CHPh}$, $\text{CH}=\text{CHC}_4\text{H}_3\text{O}$, $\text{CH}=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{-3-NO}_2$, $\text{CH}=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{-4-OMe}$, $\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CHMe}$, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, $\text{CH}=\text{CH}_2$, $\text{CMe}=\text{CH}_2$. $\text{R}' = \text{H}$, *t*-Bu.

Реакции проводили в эфире или ТГФ, в зависимости от растворимости кислоты, при 5–20°C в течение 24 ч. После перекристаллизации получали бесцветные или желтые кристаллы, т. пл. от 99 до 197°C, с выходом 59–86%.

Для всех полученных карбоксилатов, за исключением винилацетата трифенилсурьмы, были выращены монокристаллы и исследовано их кристаллическое строение методом РСА. Атом сурьмы имеет промежуточную координацию между искажённой тригональной бипирамидой и искажённой тетрагональной монопирамидой.

В спектрах ЯМР ^1H полученных $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{CR})_2$ в области слабого поля (7.20–8.49 м. д.) находятся сигналы протонов ароматических колец, в области 4.95–7.52 м. д. – сигналы протонов при двойных связях $\text{C}=\text{C}$ карбоксилатных групп, в области сильного поля (1.77–1.78 м. д.) – сигналы метильных групп метакрилата, кротоната, сорбата, винилацетата.

Анализ значений $\nu_s(\text{COO})$ и $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ показывает, что для большинства полученных веществ степень бидентатности карбоксилатных остатков низкая, $\Delta\nu(\text{COO})$ лежит в пределах 247–321 cm^{-1} .

Изучена полимеризация ММА и стирола с добавками 1-5% дикротоната трифенилсурьмы. Коэффициент полидисперсности полиметилметакрилата от 3.5 до 3.9, а полистирола – от 2.6 до 2.8, что указывает на свободно-радикальный характер полимеризации. Зависимости молекулярной массы от количества металлоорганического соединения не наблюдается.

Исследовано поглощение рентгеновского излучения на прозрачных полимерных стёклах, включающих 1-5% дикротоната трифенилсурьмы. Массовый коэффициент поглощения увеличивается линейно с возрастанием содержания МОС полистироле.

Благодарность

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки РФ, БЧ госзадания, проект 0729-2020-0039.

СИНТЕЗ И БИОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОНЬЮГАТОВ ПОЛИЭДРИЧЕСКИХ ГИДРИДОВ БОРА С КУРКУМИНОМ

Дударова Н.В.¹, Друзина А.А.¹, Некрасова Н.А.², Брегадзе В.И.¹

¹Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова,
Москва, ул. Вавилова, д. 28, стр. 1.

²МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Пр-т Вернадского, д. 78
E-mail: nadezjdino_96@mail.ru

Куркумин – природное соединение, получаемое из корней растения *Curcuma longa*, проявляет широкий спектр биологической активности, в том числе противоопухолевую, противогрибковую и антибактериальную [1,2]. Поэтому в настоящее время большой интерес представляют лекарственные препараты на основе модифицированных куркуминов. Весьма перспективными в этом отношении представляются конъюгаты полиэдрических гидридов бора с куркумином, которые возможно использовать в качестве агентов для бор-нейтронозахватной терапии рака (БНЗТ). Так, по реакции нуклеофильного раскрытия циклических оксониевых производных бис(дикарболлида) кобальта ОН-группой куркумина синтезированы новые борсодержащие конъюгаты куркумина с одним и двумя кластерами бис(дикарболлида) кобальта (Схема 1). Была исследована цитотоксичность (МТТ-тест) и внутриклеточное накопление полученных соединений. По CuI-катализируемой реакции [3+2]-диполярного циклоприсоединения алкинилкуркумина к азидам на основе бис(дикарболлида) кобальта и клозо-додекаборатного аниона синтезированы также новые борсодержащие конъюгаты куркумина, содержащие триазольный фрагмент в спейсере (Схема 1). Полученные соединения исследованы на антимикробную активность.

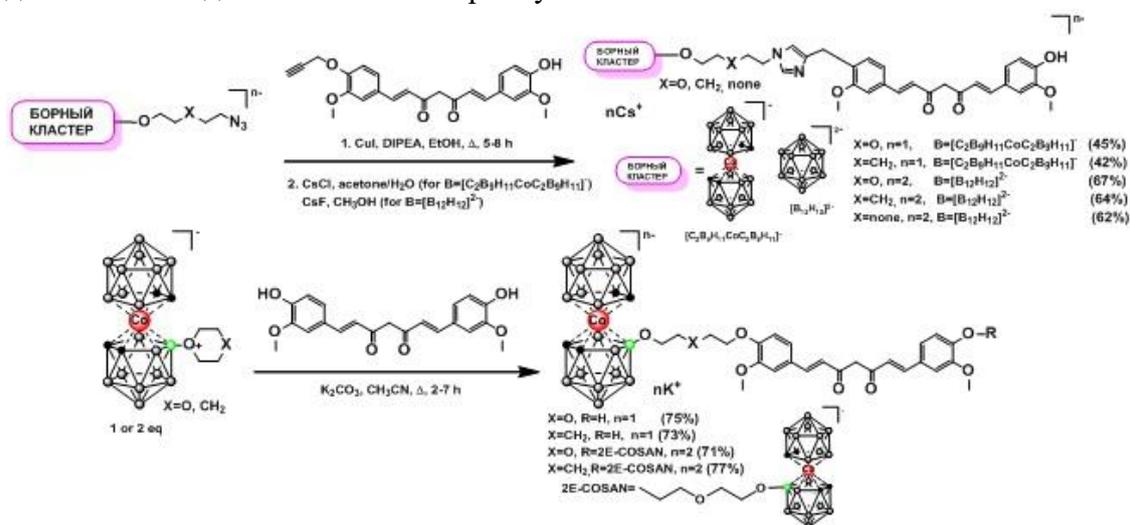


Схема 1. Получение конъюгатов полиэдрических гидридов бора с куркумином.

Ссылки

- [1] Esatbeyoglu T., Huebbe P., Ernst I.M.A., Chin D., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, 51, 5308.
[2] Shabaninejad Z., Pourhanifeh M.H., Movahedpour A., Mottaghi R., Nickdasti A., Morteza pour E., Shafiee A., Hajighadimi S., Moradizarmehri S., Sadeghian M., Mousavi S.M., Mirzaei H., *Eur.J. Med. Chem.*, **2020**, 188, 112040.

ТРИГОНАЛЬНО-ПРИЗМАТИЧЕСКИЕ КОМПЛЕКСЫ ИНДИЯ, СОДЕРЖАЩИЕ МОНО- И ДИАНИОН О-ИМИНОБЕНЗОХИНОНА И 2,2'-БИПИРИДИЛ

Ершова И.В.

Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук, Нижний Новгород, Россия, 603950, ул. Троицкая, 49
E-mail: irina@iomc.ras.ru

Синтезированы шестикординатные комплексы индия, содержащие моно- и дивосстановленную формы 4,6-ди-*tert*-бутил-*N*-арил-*o*-иминобензохинона (арил = 2,6-диметилфенил, 2,6-ди-*изо*-пропилфенил), а также нейтрально координированный 2,2'-бипиридил (схема 1).

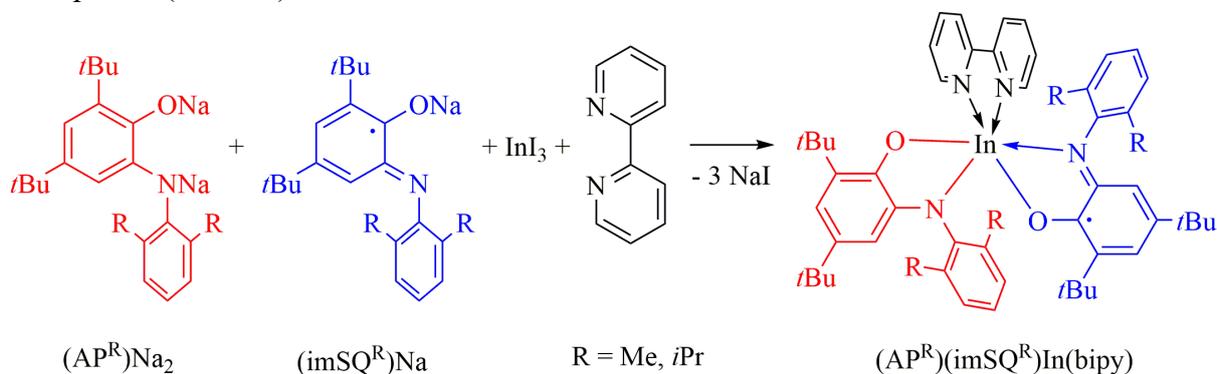


Схема 1.

Полученные соединения охарактеризованы комплексом физико-химических методов исследования. Согласно РСА (рис. 1), геометрия координационного окружения атома металла представляет собой искаженную тригональную призму. Интенсивный сигнал в спектре ЭПР свидетельствует о быстрой (во временной шкале ЭПР) миграции неспаренного электрона между AP^{2-} и $imSQ^-$ лигандами. ЭСП комплексов содержат полосу поглощения в БИК-области.

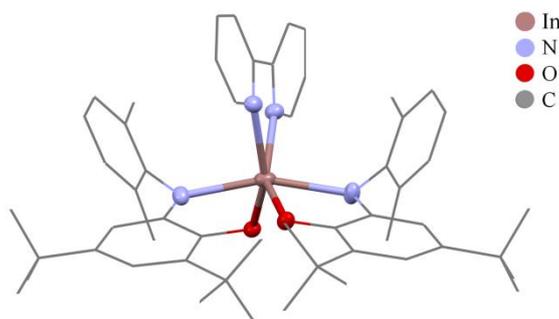


Рисунок 1. Молекулярная структура $(AP^{Me})(imSQ^{Me})In(bipy)$. Тепловые эллипсоиды гетероатомов приведены с 20% вероятностью. Атомы водорода не изображены для ясности.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам Президента Российской Федерации (Стипендия Президента РФ № СП-1538.2021.1)

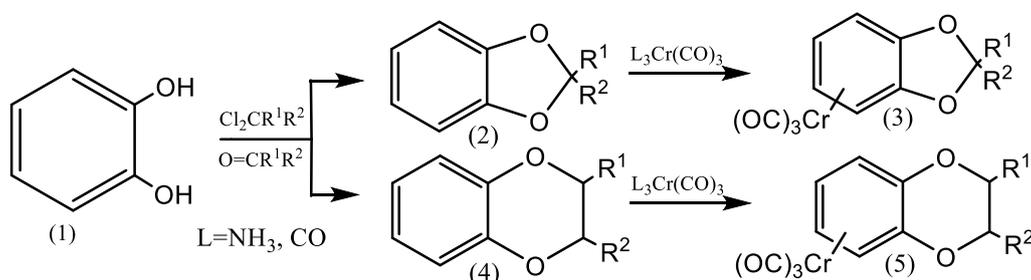
η^6 – (АРЕН)ХРОМТРИКАРБОНИЛЬНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ПИРОКАТЕХИНА

Колесова А.С.¹, Артёмов А.Н.¹, Сазонова Е.В.¹

¹ Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород, Россия

E-mail: anyuta.colesova2016@yandex.ru

Известно, что пирокатехин не может служить лигандом в структуре π -комплексов ввиду возможного участия его гетероатомов в реакции координации с соединениями переходных металлов. Для защиты свободных электронных пар атомов кислорода можно использовать алкилирование пирокатехина с образованием циклических ацеталей, которые могли бы стать исходными веществами для получения π -ареновых комплексов хрома. Однако, до настоящего времени в литературе отсутствуют сведения о получении соединений такого типа.



С помощью подобного подхода [1] нам удалось осуществить синтез η^6 -(арен)хромтрикарбонильных комплексов из пирокатехина, используя его реакцию циклической конденсации с последующей координацией образующихся продуктов с триамминхромтрикарбонилем.

Таблица 1. Перечень соединений, синтезированных этим методом.

Соединение	R ¹	R ²	Соединение	R ¹	R ²	Соединение	R ¹	R ²
2a	H	H	2e	CH ₃	C ₆ H ₅	3d	CH ₃	CH ₃
2b	H	CH ₃	3a	H	H	3e	CH ₃	C ₆ H ₅
2c	H	C ₆ H ₅	3b	H	CH ₃	4a	H	H
2d	CH ₃	CH ₃	3c	H	C ₆ H ₅	5a	H	H

Все полученные соединения были охарактеризованы с помощью физико-химических методов анализа.

Благодарность

Авторы благодарят за финансовую поддержку Министерство науки и высшего образования Российской Федерации (проект № 0729-2020-0039).

Ссылки

[1] Артёмов, А.Н. Синтезовых η^6 -(арен)хром-трикарбонильных комплексов с 1,3-бензодиоксольными и 1,4-бензодиоксановыми лигандами / А.Н. Артёмов, А.С. Колесова, Е.В. Сазонова // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2022 – Т. 14, № 2 – С. 98–107. DOI:10.14529/chem220211

БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ДВОЙНЫХ ПСЕВДОПОЛИМЕРНЫХ ДИТИОКАРБАМАТНО-ХЛОРИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ Au(III)–Ag(I) В ОТНОШЕНИИ МИКОБАКТЕРИАЛЬНОГО ШТАММА *M. SMEGMATIS*

Корнеева Е.В.¹, Беккер О.Б.², Луценко И.А.³, Иванов А.В.¹

¹ Институт геологии и природопользования ДВО РАН г. Благовещенск, Россия

² Институт общей генетики им. Н.И. Вавилова РАН г. Москва, Россия

³ Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН г. Москва, Россия

E-mail: alexander.v.ivanov@chemist.com

Одним из основных направлений современной координационной химии является синтез, установление структуры и выявление важных в практическом отношении свойств новых гетерометаллических координационных соединений. Известно, что соединения серебра(I) характеризуются уникальными антимикробными свойствами, тогда как комплексы золота(III) проявляют эффективную противоопухолевую активность. Поэтому синтез соединений, совместно включающих золото(III) и серебро(I), представляет практический интерес ввиду их потенциально высокой биоактивности в отношении патогенных микроорганизмов. В представленной работе синтезированы и структурно охарактеризованы новые псевдополимерные гетероядерные дитиокарбаматно-хлоридные комплексы золота(III)-серебра(I) состава: $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_5\}_2]_2[\text{Ag}_2\text{Cl}_4] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (**1**) и $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_3][\text{AgCl}_2]_{2.18}[\text{AuCl}_2]_{0.82}$ (**2**). Сложная супрамолекулярная структурная организация этих соединений образована за счет множественных межйонных вторичных связей: $\text{Ag} \cdots \text{S}$ (1, 2), $\text{Au} \cdots \text{S}$ (2), $\text{Au} \cdots \text{Cl}$ (2), $\text{Cl} \cdots \text{S}$ (1, 2). Исследование биологической активности комплексов Au(III)–Ag(I) было проведено *in vitro* в отношении непатогенного штамма *M. smegmatis*, используемого в качестве модельного организма для медленно растущих бактерий *M. tuberculosis* и для первичного скрининга противотуберкулезных препаратов.

Таблица 1. Антибактериальная активность **1** и **2** *in vitro* в отношении *M. smegmatis*

Соединение	МИК, мкг/диск	Зона ингибирования, мм	
	24 ч	24 ч	120 ч
1	0.05	6.8±0.3	6.4±0.1
2	0.05	6.5±0.0	6.4±0.1
$\text{Na}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_5\} 2\text{H}_2\text{O}$ (NaPmdtc)	4.6	6.4±0.1	6.1±0.1*
$\text{Na}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\} 2\text{H}_2\text{O}$ (NaHmdtc)	4.6	6.4±0.1	6.1±0.1*
Rif	5	7.2±0.3	7.0±0.0

Диаметр бумажного диска равен 6 мм.

* Зона ингибирования роста *M. smegmatis* mc² 155 зарастает.

При проведении микробиологических испытаний использовались образцы комплексов **1**, **2** и исходных натриевых солей. Установлено, что биологическая активность **1**, **2** существенно выше, чем у препарата первого ряда лечения туберкулеза – рифампицина (Rif). Хотя и довольно высокая активность исходных солей (NaPmdtc, NaHmdtc) сопоставима с эффективностью Rif (табл. 1). Экспериментально установленная минимальная ингибирующая концентрация (МИК) изученных комплексов **1**, **2** почти в девяносто раз ниже, в сравнении с соответствующими исходными солями, и в сто раз ниже, чем у рифампицина (табл. 1). При этом важно отметить, что со временем зона ингибирования под давлением комплексов **1**, **2** не зарастает (в отличие от исходных солей), что указывает на их пролонгированный бактериостатический эффект.

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ПЛАСТИФИКАТОРА НА ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЙ СЕНСОР СОЗДАННЫЙ НА ОСНОВЕ КЛАСТЕРНОГО АНИОНА БОРА

Мадраймов М.Ш.¹, Турышев Е.С.², Копытин А.В.², Жижин К.Ю.²

¹ *Российский Химико-Технологический Университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Миусская пл., 9, 125047*

² *Институт Общей и Неорганической Химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Ленинский пр-т., 31, 119071*

E-mail: muhammadislom0099@gmail.com

Важным параметром, который следует учитывать для достижения наилучших потенциометрических характеристик ион-селективных электродов, является природа пластификатора, используемого в составе мембраны. Пластификатор обеспечивает подвижность мембранообразующих соединений, диэлектрические и механические свойства полимерной мембраны. При выборе пластификатора основное внимание необходимо уделять не только липофильности, но и его диэлектрической проницаемости (ϵ_γ) [1]. Результаты, полученные при изучении влияния пластификатора на потенциометрический отклик по отношению к $[B_3H_8]^-$ ионам, представлены в табл.1.

Наилучшие результаты продемонстрировали сенсоры на основе ароматического Дибутилфталата ($\epsilon_\gamma = 6.4$) и алифатического Бис(1-бутилпентил)адипата ($\epsilon_\gamma = 5.3$). Напротив, датчики, изготовленные с использованием более полярных пластификаторов, таких как Трис(2-этилгексил)фосфат ($\epsilon_\gamma = 9.9$) и о-нитрофенилоктиловый эфир ($\epsilon_\gamma = 21.0$), показали суб-Нернстовский наклон по сравнению с описанными выше. Полученные значения объясняются уравнением Иггена-Денисона-Рамзи-Фуосса: $\log K_{acc} = -2.598 + 3\log b + 247.5|z_x z_y|/(\epsilon_\gamma b)$ [2], где b (Å) - расстояние наибольшего сближения двух ассоциированных ионов; z_x и z_y - заряды ассоциированных ионов. Поскольку пластифицированные ПВХ-мембраны относятся к средам с умеренной и низкой диэлектрической проницаемостью, значение константы ассоциации в первую очередь определяется третьим членом уравнения.

Таблица 1. Потенциометрические характеристики мембран на основе $(C_{10}H_{21})_4NB_3H_8$ электродактивного компонента (ЭАК), полученные из различных пластификаторов.

ЭАК (%масс.)	ПВХ (%масс.)	Пластификатор	Уравнение
0.8	70.2	Дибутилфталат	$\Delta E = 57.92 \log[B_3H_8]^- + 4.8$
		Бис(1-бутилпентил)адипат	$\Delta E = 58.81 \log[B_3H_8]^- + 33.0$
		Трис(2-этилгексил)фосфат	$\Delta E = 54.19 \log[B_3H_8]^- + 49.4$
		о-нитрофенилоктиловый эфир	$\Delta E = 52.54 \log[B_3H_8]^- + 21.1$

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ИОНХ РАН. Исследования проводились с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

Ссылки

[1] Turyshev E. S., Talanta, 2022, Т. 241, С. 123239.

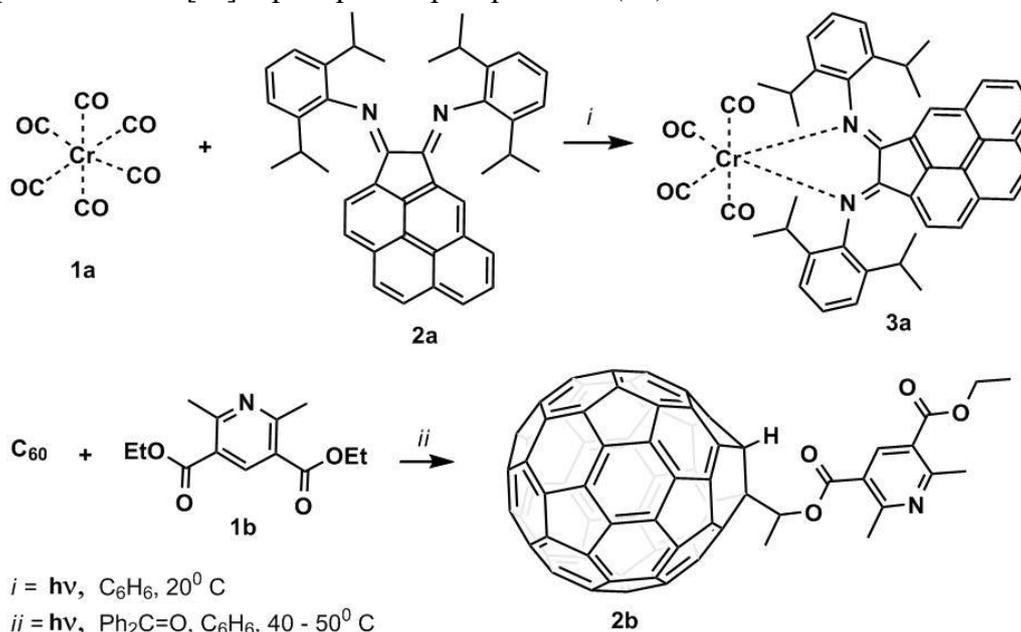
[2] Gordon J., Mir, 1979, С. 712.

ФОТОРЕАКЦИИ КАРБОНИЛА ХРОМА С ПРОИЗВОДНЫМ ЦИКЛОПЕНТА[CD]ПИРЕН-3,4-ДИОНА И ФУЛЛЕРЕНА С ДИМЕТИЛПИРИДИНДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТОЙ

Маркин Г.В., Лукоянов А.Н., Кетков С.Ю., Фукин Г.К., Куропатов В.А., Румянцев Р.В., Лопатин М.А., Беликов А.А.

Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН,
Нижний Новгород, Россия, 603950, ул. Тropicина, д. 49
E-mail: mag@iomc.ras.ru

Карбонил хрома (**1a**) взаимодействует с 3,4-бис[(2,6-диизопропилфенил)имино]-3,4-дигидроциклопента[cd]пиреном (**2a**) при ультрафиолетовом облучении в растворе бензола с отщеплением двух карбонильных групп и образованием дииминового комплекса хрома: 3,4-бис[(2,6-диизопропилфенил)имино]-3,4-дигидроциклопента[cd]пиренхромтетракарбонила (**3a**).



Фуллерен C_{60} взаимодействует с диэтил 2,6-диметилпиридин-3,5-дикарбоксилатом (**1b**) и бензофеноном (мольное соотношение 1:150:50) в бензоле при УФ облучении образуя 1-(1-(5-(этоксикарбонил)-2,6-диметилникотиноилокси)этил)-1,2-дигидро[60]фуллерен (**2b**). Все реакции проведены в инертной атмосфере.

Благодарность

Работа выполнена по госзаданию и поддержана грантам РФФИ (№ 20-03-00659), с использованием «Аналитический центр ИМХ РАН» при поддержке гранта «Обеспечение развития материально-технической инфраструктуры центров коллективного пользования научным оборудованием» (RF----2296.61321X0017, Номер Соглашения 075-15-2021-670).

МОНОЗАМЕЩЁННЫЕ ФОСФОРИЛИРОВАННЫЕ ПИЛЛАР[5]АРЕНЫ ДЛЯ СВЯЗЫВАНИЯ РЯДА КАТИОНОВ S- И P- МЕТАЛЛОВ

Назарова А.А., Падня П.Л., Стойков И.И.

Казанский (Приволжский) федеральный университет,
Химический институт им. А.М. Бутлерова, 420008, Россия, Казань, Кремлёвская 18
E-mail: anas7tasia@gmail.com

В настоящее время показано применение разнообразных макроциклов (каликс[*n*]арены и тиакаликс[*n*]арены, кукурбит[*n*]урилы, циклодекстрины) в разделении и экстракции тяжелых металлов. В отличие от метациклофанов классические парацicloфаны представляют собой каркасные структуры, достаточно сложно поддающиеся дальнейшей функционализации. Однако в последнее десятилетие широкое распространение получила макроциклическая платформа – пиллар[*n*]арены, впервые полученная группой Т. Огоши. С появлением пиллараренов появилась возможность в полной мере раскрыть и показать интересные свойства парацicloфанов, которые могут быть функционализированы благодаря наличию свободных фенольных групп. Фосфорорганические фрагменты, введенные в макромолекулярную систему и обладающие высокой координирующей способностью, могут существенно влиять на ее комплексообразующие свойства.

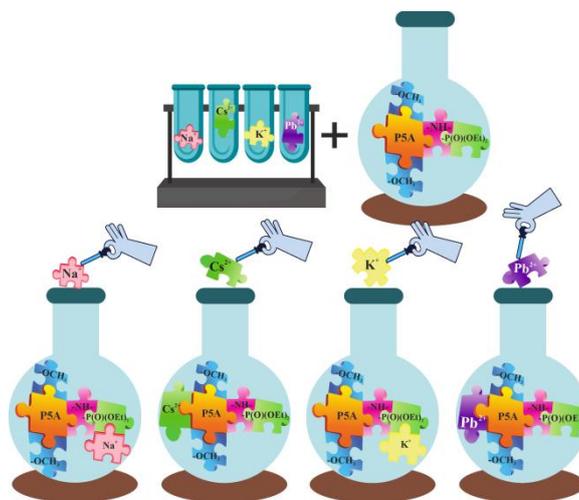


Рисунок 1. Схематичное изображение связывания ряда катионов s- и p- металлов посредством монозамещённых фосфорилированных пиллар[5]аренов.

В рамках проведенной работы был получен ряд монозамещённых пиллар[5]аренов, содержащих 1-аминофосфонатный и фосфонатный фрагменты, а также изучена способность синтезированных соединений связывать катионы металлов (Na^+ , K^+ , Cs^+ , Pb^{2+}). Структура синтезированных производных была доказана комплексом физических методов (ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{31}P , ИК спектроскопией и масс-спектрометрией).

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых – кандидатов наук (МК-723.2021.1.3).

ПОЛУЧЕНИЕ ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ {Ni–Ln} ПИРИДОНАТНО-КАРБОКСИЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ

Никифорова М.Е., Кискин М.А., Сидоров А.А., Еременко И.Л.

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

E-mail: nikiforova-marina@yandex.ru

Гетерометаллические комплексы 3d-4f металлов привлекают внимание исследователей не только как перспективные высокоспиновые строительные блоки для молекулярного дизайна молекулярных магнетиков, но и как молекулярных прекурсоров для получения различного рода материалов с определенным составом и строением. В работе изучены возможности внедрения ионов 4f-элементов в пиридонатно-карбоксилатные комплексы переходных металлов при различных условиях.

Взаимодействие 2-гидрокси-6-метилпиридина (Hmhp) с $[\text{Ni}(\text{Piv})_2]_n$ в MeCN или в EtOH приводит к образованию шести- $[\text{Ni}_6(\text{OH})_2(\text{Piv})_{10}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Hmhp})_4]$ (**{Ni₆}**, рис.1) или десятиядерного комплекса $[\text{Ni}_{10}(\text{O})_2(\text{OH})_4(\text{Piv})_6(\text{mhp})_6(\text{EtOH})_6]$ (**{Ni₁₀}**) соответственно [1]. Введение в реакцию $[\text{Ln}(\text{Piv})_3]_n$ в MeCN способствует вхождению в систему дополнительных двух 4f-ионов, образуя кластер $[\text{Ni}_6\text{Ln}_2(\text{OH})_4(\text{Piv})_{10}(\text{mhp})_4(\text{Hmhp})_2]$ (**{Ni₆Ln₂}**, где Ln = Sm³⁺, Eu³⁺). В EtOH происходит трансформация металлостава и формирование ионного соединения $[\text{Ni}_7\text{Ln}_2(\text{OH})_6(\text{Piv})_8(\text{mhp})_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{EtOH})_4(\text{Piv})_2]$ (**{Ni₇Ln₂}**, где Ln = Sm³⁺, Eu³⁺, Gd³⁺, рис. 1).

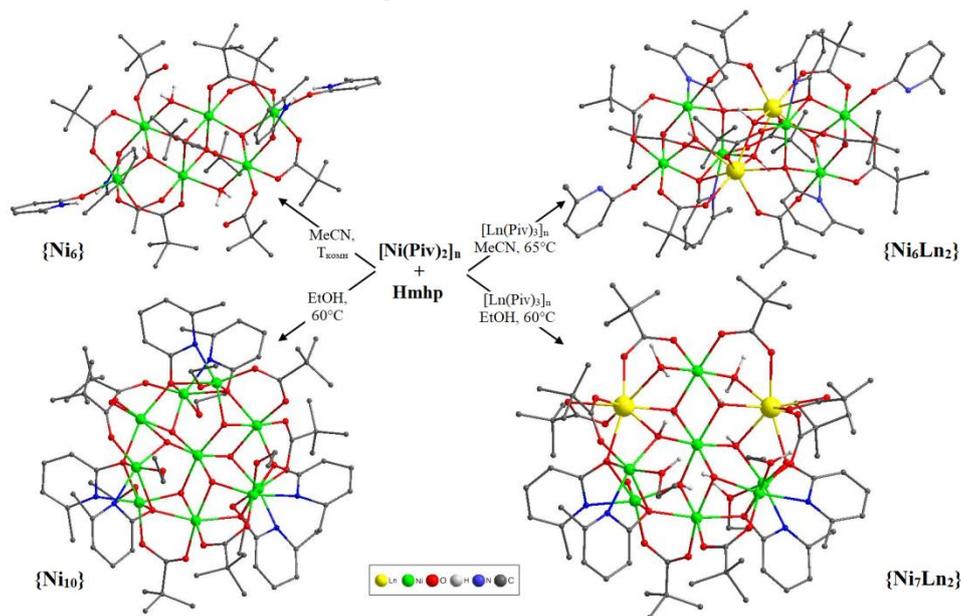


Рисунок 1. Строение комплексов **{Ni₆}**, **{Ni₁₀}**, **{Ni₆Ln₂}** и дикатиона **{Ni₇Ln₂}**, атомы водорода СН-групп не показаны.

Благодарность

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований и программ Российской академии наук.

Ссылки

[1] М.Е. Nikiforova et al., *Rus. Chem. Bul., Int. Ed.*, **2007**, 56, 943–952.

ФОТОАКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ КЛАСТЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ МОЛИБДЕНА И ХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННОЙ ХЛОПКОВОЙ ТКАНИ

Новикова Е.Д.¹, Пронина Е.В.¹, Алексеев А.Ю.², Адаменко Л.С.², Шестопапов М.А.¹

¹ *Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск,
Проспект Академика Лаврентьева 3*

² *Федеральный исследовательский центр фундаментальной и трансляционной медицины,
Новосибирск, ул. Тимакова 2
E-mail: novikova@niic.nsc.ru*

В последнее время все большую актуальность приобретает вопрос о предотвращении распространения различных бактериальных и вирусных заболеваний, передающихся контактным путем при прикосновении к зараженной поверхности. Одним из способов решения данной проблемы является разработка покрытий, обладающих фотоиндуцируемыми антибактериальными и противовирусными свойствами. В качестве активных компонентов таких покрытий могут выступать октаэдрические галогенидные кластерные комплексы молибдена, способные фотосенсибилизировать процесс генерации синглетного кислорода, а в качестве носителя – тканевые материалы, например, хлопок.

Ранее было показано, что кластерные комплексы молибдена состава $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{L}_6]^n$ (L – лабильные терминальные лиганды) способны прочно связываться с хлопковой тканью посредством гидролиза, в ходе которого происходит образование ковалентных и водородных связей с ОН-группами хлопка. В данной работе был исследован принципиально иной способ связывания. Для этого хлопковая ткань предварительно модифицировалась путем введения четвертичных аммонийных групп, которые затем вовлекались в реакцию метатезиса с анионными кластерными комплексами $\text{Cat}_2[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{L}_6]$ (Cat – Cs, Na).

Количество кластерного комплекса, связанного с нативной и модифицированной хлопковой тканью, оценивалось методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой. Было показано, что предварительная модификация хлопковой ткани позволяет вдвое увеличить содержание кластерного комплекса в образце. Тем самым нами была продемонстрирована принципиальная возможность получения комбинированного материала посредством реакции метатезиса. Также в ходе работы были детально изучены люминесцентные и фотосенсибилизационные свойства полученных образцов и показано, что материалы на основе модифицированной хлопковой ткани демонстрируют наибольший квантовый выход генерации синглетного кислорода.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 20-53-26008.

«УТЕРЯННЫЙ» КЛАСТЕР $\text{Cr}_4\text{Ru}_4(\mu\text{-CO})_4$. ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ УПАКОВКИ

Осинцева С.В.¹, Семейкин О.В.¹, Долгушин Ф.М.²

¹ Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова РАН,
Москва, 119334, ул. Вавилова, 28

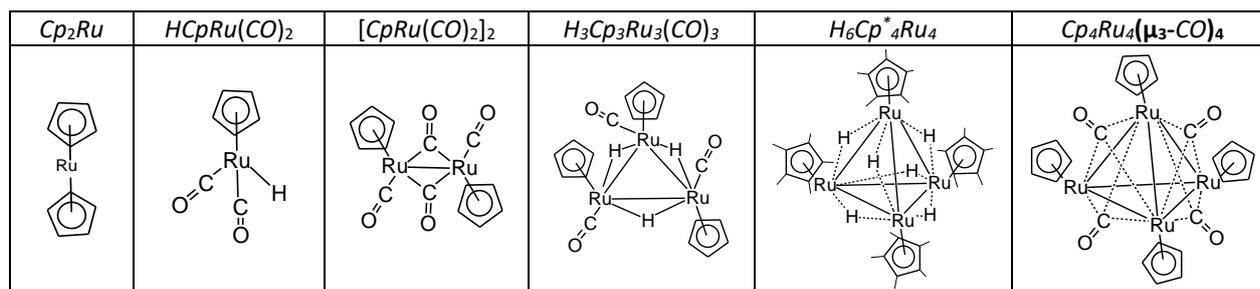
² Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова РАН,
Москва, 119991, Ленинский проспект, 31

E-mail: cbeta@ineos.ac.ru

Методика получения димера $[\text{CrRu}(\text{CO})_2]_2$, широко используемого в металлоорганическом синтезе реагента, из термической реакции циклопентадиена с $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ описана почти 50 лет назад [1]. Из продуктов реакции в литературе описаны моноядерные комплексы и их димеры. Однако, жесткие условия проведения реакции могут приводить к образованию комплексов разной нуклеарности. При получении $[\text{CrRu}(\text{CO})_2]_2$ мы более подробно изучили минорные продукты реакции.

Кроме димера $[\text{CrRu}(\text{CO})_2]_2$ нами получены рутеноцен Cr_2Ru , и тетраядерный комплекс $\text{Cr}_4\text{Ru}_4(\mu_3\text{-CO})_4$ [2]. Структура кластера $\text{Cr}_4\text{Ru}_4(\mu_3\text{-CO})_4$ описана нами впервые и занимает вакантное место в ряду известных циклопентадиенильных комплексов рутения (Таблица). Его образование подтверждает тенденцию карбониллов рутения к формированию полиядерных кластерных соединений.

Кристаллизацией в разных условиях были получены два разных типа кристаллов. В моноклинных кристаллах чистого соединения нет специфических взаимодействий между молекулами кластера. Все межмолекулярные расстояния соответствуют обычным ван-дер-ваальсовым контактам. Тетрагональные кристаллы содержат 4 молекулы воды на молекулу кластера. Молекулы воды Н-связаны в цепочки вдоль винтовой оси 4_1 и образуют водородные связи с атомами кислорода металлкарбонильных групп кластера.



Благодарность

Работа выполнена в рамках Государственного задания №075-00697-22-00 Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (ГЗ 2022-02).

Ссылки

[1] A.P.Humphries, S.A.R.Knox, *J.C.S. Chem. Comm.*, **1973**, 326

[2] T.Blackmore, J.D.Cotton, M.I.Bruce, F.G.A.Stone, *J. Chem. Soc. A*, **1968**, 2931

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ DFT МОДЕЛИРОВАНИЕ БИЯДЕРНОГО ЦИТРАТНОГО КОМПЛЕКСА $[V_2O_2(Cit)_2]^{4-}$ С ПОЛИМЕРНЫМИ ЛИГАНДАМИ

Панина Н.С.¹, Рузанов Д.О.²

¹Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет), Санкт-Петербург, Московский пр., д. 26, 190013

²Институт высокомолекулярных соединений РАН,
Санкт-Петербург, Большой пр. ВО, д. 31, 199004

E-mail: nataliepanina2707@gmail.com

Для разработки систем доставки в организм ванадийорганических комплексов с высокой антидиабетической эффективностью методом DFT M06/def2svp проведено моделирование взаимодействия биядерного комплекса $[V_2O_2(Cit)_2]^{4-}$ (Cit^{4-} – полиденатный анион $C_6H_4O_7^{4-}$) с сополимером акриламида и винилфосфоновой кислоты, представленным в расчетах фрагментами углеродных цепей с амидной группой $-CONH_2$ и анионом $-PO_3H^{1-}$. Выявлено образование слабых Н-связей амидных групп с атомами О лигандов Cit^{4-} . Установлено, что в $[V_2O_2(Cit)_2]^{4-}$ на ионах V(IV) сосредоточены значительные положительные заряды, указывающие на их большую акцепторную способность. Данные ИК спектров свидетельствуют о наличии связи V-O(P) биядерного комплекса ванадия с полимерным звеном, однако в его оптимизированной модельной структуре такой связи нет. Причиной ее отсутствия при взаимодействии $-PO_3H^{1-}$ с высокозарядным анионом $[V_2O_2(Cit)_2]^{4-}$ является сильное электростатическое отталкивание входящего аниона от атомов О цитратных лигандов, плотно окружающих биядерный остов. Показано, что для формирования такой связи необходимо понизить заряд биядерного аниона по крайней мере до -2. В эксперименте появление аниона $[V_2O_2(HCit)_2]^{2-}$ может обеспечиваться подкислением реакционной системы. В его оптимизированной структуре у обоих протонированных цитратных анионов отсутствуют по одной связи с ионами металла, вместо которых имеются группы $-COOH$, развернутые от биметаллического остова V_2O_2 (рис. 1). Таким образом, в окружении ионов V(IV) появляются доступные координационные места для связывания с $-PO_3H^{1-}$. При этом может сформироваться структура $[V_2O_2(HCit)_2\{-PO_3H\}_2]^{4-}$.

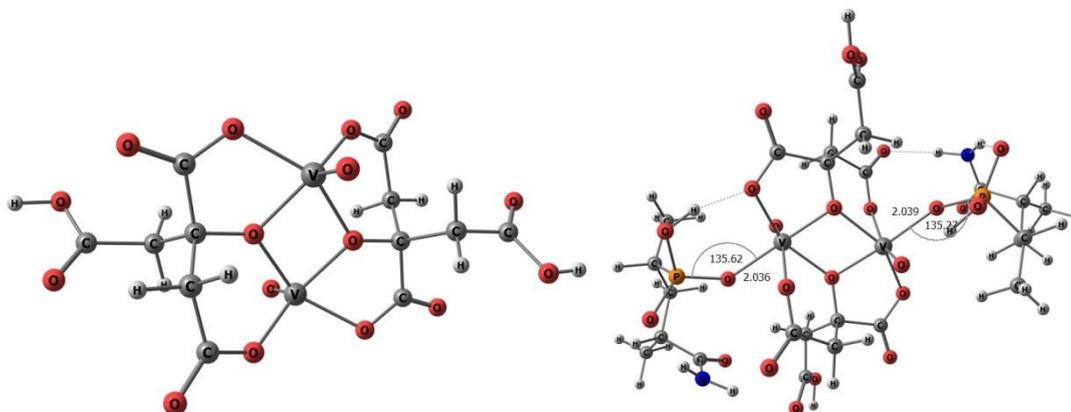


Рисунок 1. Оптимизированные структуры $[V_2O_2(HCit)_2]^{2-}$ и $[V_2O_2(HCit)_2\{-PO_3H\}_2]^{4-}$.

МЕТАЛЛОПРОМОТИРУЕМОЕ СОЧЕТАНИЕ АРИЛИЗОЦИАНИДОВ С N-ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМИ ТИОНАМИ

Попов Р.А.¹, Михердов А.С.¹, Боярский В.П.¹

¹ Санкт-Петербургский государственный университет, город Санкт-Петербург,
Университетская наб., д. 7–9
E-mail: st061331@student.spbu.ru

Комплексы переходных металлов с аминокарбеновыми лигандами (NHC – N-гетероциклические карбены, ADC – ациклические диаминокарбены) в последние десятилетия занимают особое место в координационной и металлоорганической химии благодаря их широкому применению в катализе, материаловедении и медицинской химии [1]. Одним из перспективных и простых способов получения комплексов с различными типами аминокарбеновых лигандов является металлопромотируемое присоединение нуклеофилов к координированным изоцианидам [2].

В настоящей работе мы изучили Pd^{II}- и Pt^{II}- промотируемое сочетание арилизоцианидов с N-гетероциклическими тионами, выступающими в роли амбидентных S,N-нуклеофилов. Взаимодействие эквимольных количеств бис(арилизоцианидного) комплекса и соответствующего тиона в присутствии одного эквивалента основания приводит к образованию мооядерных C,S-хелатных аминокарбеновых комплексов, в которых карбеновый фрагмент образован эндоциклическим атомом азота тиона. [3]. В то же время использование избытка основания в реакции с незамещенными тионами позволяет получать полиядерные соединения. Эти полиядерные комплексы могут быть снова превращены в мооядерные путем добавления арилизоцианидного или трифенилфосфинового лигандов:

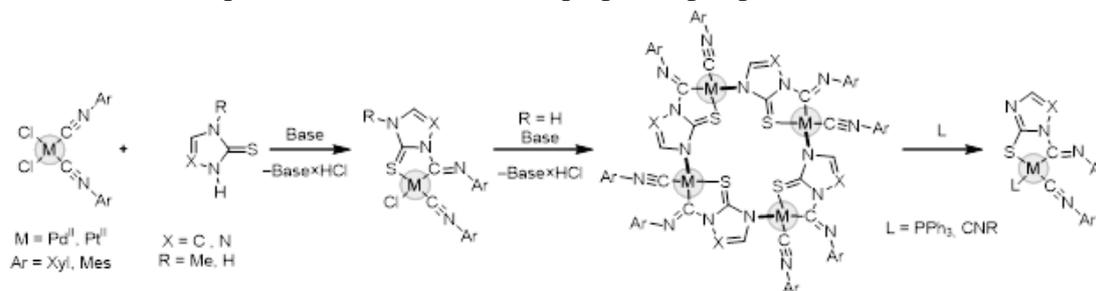


Рисунок 1. Сочетание бис-(арилизоцианидных) комплексов Pd^{II} и Pt^{II} с азгетероциклическими тионами.

Благодарность

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 19-13-00008). Физико-химические исследования проводились в Центре магнитного резонанса, Центре рентгеноструктурных исследований, Центре химического анализа и материаловедения, Химическом учебном центре (все принадлежат СПбГУ).

Ссылки

- [1] Hopkinson M. N. et al., *Nature*, **2014**, 510, 485–496
- [2] Boyarskiy V. P. et al., *Chemical Reviews*, **2015**, 115, 2698–2779
- [3] Popov R. A. et al., *New Journal of Chemistry* **2021**, 45, 1785–1789

СИНТЕЗ И МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ДИЗАЙН ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАРБОКСИЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПАЛЛАДИЯ(II)

Попова А.С.^{1,2}, Шаповалов С.С.¹, Огаркова Н.К.¹, Култышкина Е.К.¹, Якушев И.А.²

¹Российский университет дружбы народов, Москва, Россия

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

E-mail: a.popova1701@gmail.com

Одним из способов синтеза гетерометаллических соединений, которые могут использоваться в качестве предшественников наноматериалов, является использование в качестве лигандов металлосодержащих карбоновых кислот. Ранее была показана возможность синтеза комплексов палладия с ферроценкарбоновой кислотой $[\text{Pd}(\text{Py})_2(\text{FcCOO})_2]$ и $[\text{Pd}(\text{Phen})(\text{FcCOO})_2]$ [1]. Однако эти соединения обладают низкой растворимостью, и их использование для гомогенного катализа затруднено. В данной работе предложен двухстадийный синтез растворимых биметаллических комплексов палладия $[\text{Pd}(\text{L})_2(\text{FcCOO})_2]$ (где L – 3,4-лутидин и др. изомеры).

Взаимодействие ацетата палладия(II) $[\text{Pd}_3(\text{OOCMe})_6]$ с замещенными пиридинами на первой стадии в мягких условиях приводит к образованию комплексов *транс*-строения $[\text{Pd}(\text{L})_2(\text{OOCMe})_2]$ (где L – 3,4-лутидин, и др. изомеры). Последующее вытеснение ацетат-анионов ферроценкарбоновой кислотой FcCOOH на второй стадии позволяет получить растворимые гетерометаллические комплексы палладия и железа $[\text{Pd}(\text{L})_2(\text{FcCOO})_2]$. Строение всех комплексов установлено методом рентгеноструктурного анализа.

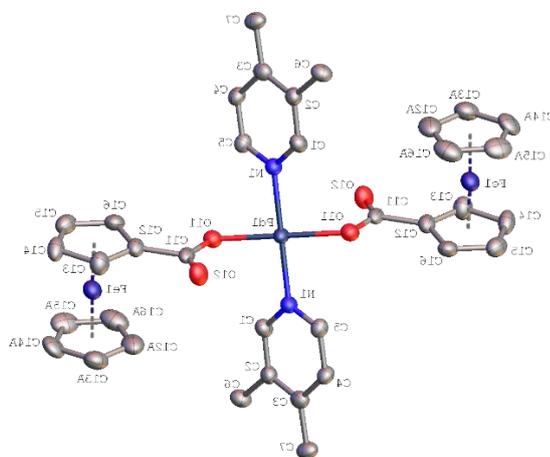


Рисунок 1. Молекулярная структура комплекса $[\text{Pd}(\text{3,4-lut})_2(\text{FcCOO})_2]$

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 18-73-10206).

Ссылки

[1] Якушев И. А., Дюжева М. А., Стеблева И. А. и др. *Координационная химия*, **2022**, 48 (3), 157

ГЛИКОЛИ В СИНТЕЗЕ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИХ КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ ЦИНКА С АНИЛАТНЫМИ ЛИГАНДАМИ

Трофимова О.Ю., Пискунов А.В.

*Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, г. Нижний Новгород,
ул. Троицкая, д.49
E-mail: olesya@iomc.ras.ru*

Разработка синтетических подходов и изучение свойств металл-органических координационных полимеров новых видов является перспективным направлением исследования в области супрамолекулярной химии. Смешанно-лигандные МОКП содержат в составе звена два (и более) типа органических лигандов, что способствует расширению круга свойств, а, следовательно, и областей возможных применений. Разработка синтетических подходов и тщательный подбор условий получения смешанно-лигандных производных является трудоемкой задачей, так как наличие нескольких типов лигандов в системе зачастую приводит к получению нескольких продуктов.

Нами разработан метод синтеза новых линейных металл-органических координационных полимеров цинка на основе 2,5-ди-гидрокси-3,6-ди-трет-бутил-пара-бензохинона ($H_2pQ(t-Bu)$), содержащих в координационной сфере металла дополнительный гликолевый лиганд. В результате проведения реакций с тремя видами гликолей выделены зигзагообразные производные состава $[Zn(pQ(t-Bu))(EG)] \cdot 2DMF$, $[Zn(pQ(t-Bu))(1,2-PG)] \cdot 2DMF$ и $[Zn(pQ(t-Bu)) \cdot 2DMF]$ (pQ – дианион 2,5-ди-гидрокси-3,6-ди-трет-бутил-пара-бензохинона, EG – этиленгликоль, 1,2-PG – 1,2-пропиленгликоль, DMF – N,N-Диметилформамид). Кристаллическая структура соединений установлена методом РСА (Рис. 1). Чистота фазы полученных производных доказана методом элементного анализа.

В соединениях $[Zn(pQ(t-Bu))(EG)] \cdot 2DMF$ и $[Zn(pQ(t-Bu))(1,2-PG)] \cdot 2DMF$ имеется свободный, доступный для растворителя объем 32,5% и 37,5%, соответственно, занятый двумя гостевыми молекулами DMF в расчете на звено МОКП в обоих случаях.

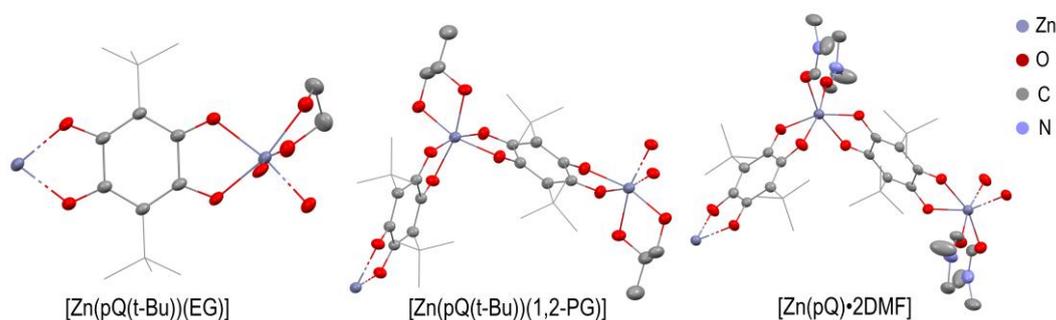


Рисунок 1. Звенья МОКП $[Zn(pQ(t-Bu))(EG)]$, $[Zn(pQ(t-Bu))(1,2-PG)]$ и $[Zn(pQ(t-Bu)) \cdot 2DMF]$

Благодарность

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

ТВЕРДОКОНТАКТНЫЕ СЕНСОРЫ С НАНОРАЗМЕРНЫМ УГЛЕРОДНЫМ ЕМКОСТНЫМ ЭЛЕМЕНТОМ НА ОСНОВЕ КЛАСТЕРНЫХ АНИОНОВ БОРА

Турышев Е.С.¹, Копытин А.В.¹, Жижин К.Ю.¹, Кузнецов Н.Т.¹

¹ *Институт общей и неорганической химии Российской академии наук,
г. Москва, Ленинский пр-т, 31, 119071
E-mail: tyrishev@gmail.com*

Кластерные анионы бора, особенно, *клозо*-боратные анионы зарекомендовали себя, как активные компоненты для потенциометрических мембран [1], обладающие высокой селективностью по отношению к определяемому противоиону и высокой чувствительностью, даже в агрессивных растворах кислот и мочи [2].

Переход от жидкоконтактных электродов к твердоконтактным осуществляется благодаря проводящей подложке, которая обладает ион-электронным переносом. Такой подложкой могут выступать углеродные наночастицы: фуллерен, одностенные нанотрубки, графен или их смесь (рис.1).

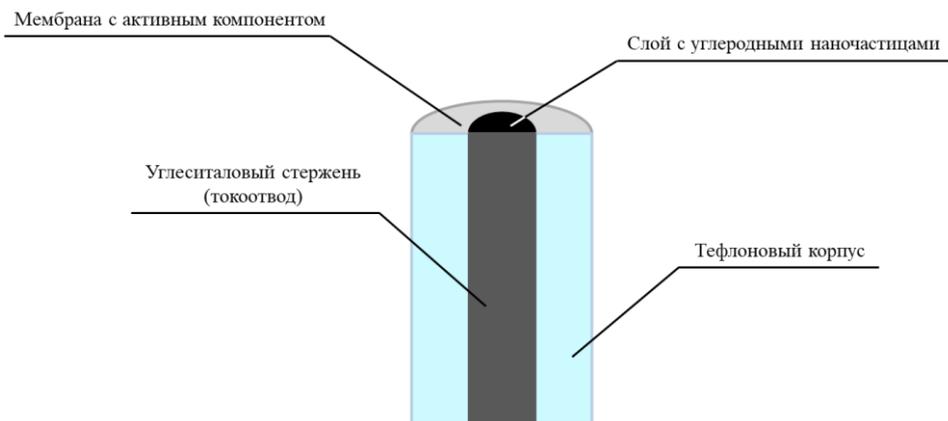


Рисунок 1. Строение твердоконтактного электрода

При нанесении чувствительного слоя (активный компонент $(\text{CsB}_{10}\text{H}_9\text{S}(\text{C}_{18}\text{H}_{37})_2)$ – 1% масс, пластификатор (бис(2-бутилпентил)адипинат) – 70% масс, полимерная матрица (ПВХ высокомолекулярный) – 29% масс.) на твердый контакт сохраняются основные параметры мембраны: предел обнаружения и коэффициенты селективности, но сокращается время измерения с 30 секунд до 2 секунд, что открывает широкие возможности для создания экспресс-систем контроля.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ИОНХ РАН. Исследования проводились с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

Ссылки

- [1] Kubasov A.S., Turyshev E.S., Kopytin A.V., Shpigun L.K., Zhizhin K.Y., Kuznetsov N.T., *Inorganica Chimica Acta*, **2021**, 514, 119992.
[2] Turyshev E.S., Kopytin A.V., Zhizhin K.Y., Kubasov A.S., Shpigun L.K., Kuznetsov N.T., *Talanta*, **2022**, 241, 123239.

ВОССТАНОВЛЕНИЕ ДИИМИНОВ АЦЕНАФТЕНОВОГО РЯДА МЕТАЛЛИЧЕСКИМ ОЛОВОМ

Уливанова Е.А., Лукоянов А.Н., Федюшкин И.Л.

Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук,
Нижний Новгород, Российская Федерация
E-mail: anton@iomc.ras.ru

В 2006 году нашей группой было установлено, что dpp-BIAN (1,2-бис[(2,6-диизопропилфенил)имино]аценафтен) восстанавливается металлическим алюминием до анион-радикала (в толуоле) или до дианиона (в Et₂O) в присутствии галогенидов алюминия.[1]

В настоящей работе установлено, что олово не восстанавливает dpp-BIAN ни в ароматических, ни в алифатических растворителях, ни в эфирах. Однако добавление половины эквивалента йода к суспензии dpp-BIAN в среде толуола, бензола или Et₂O образует смесь, которая при действии на нее избытком олова приводит к образованию комплекса [(dpp-BIAN)SnI] с высоким выходом (Схема 1).

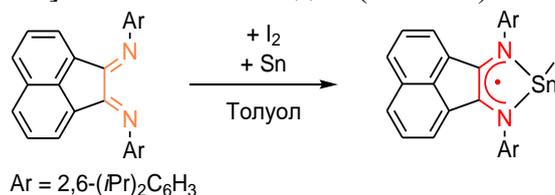


Схема 1. Восстановление dpp-BIAN металлическим оловом в присутствии йода.

По данным ЦВА анализа, первое восстановление CF₃-BIAN (1,2-бис[(3,5-трифторметилфенил)имино]аценафтен) происходит при потенциале -1.35 V, а второе - при -1.90 V, тогда как для dpp-BIAN - при -2.07 V и -2.73 V в аналогичных условиях. Следовательно, CF₃-BIAN восстанавливается легче, чем dpp-BIAN. CF₃-BIAN может быть восстановлен металлическим оловом в среде ТГФ до дианиона с образованием комплекса олова(IV). Кроме того, был получен комплекс олова(IV), содержащий один CF₃-BIAN в дианионном состоянии и два - в анион-радикальном состоянии (Схема 2).

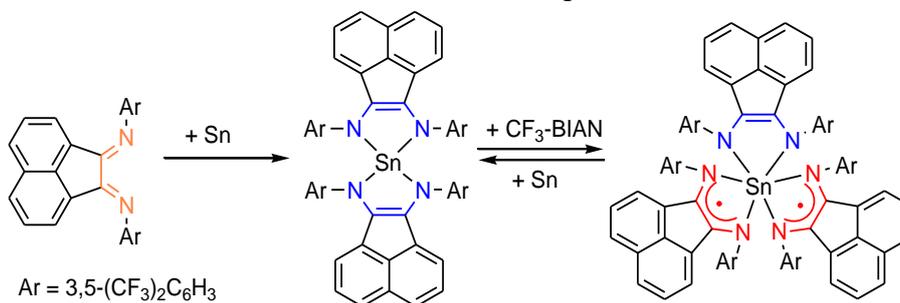


Схема 2. Восстановление CF₃-BIAN металлическим оловом.

Благодарность

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 20-03-00659).

Ссылки

[1] A. N. Lukoyanov, I. L. Fedushkin, M. Hummert, H. Schumann, *Russ. Chem. Bull.* **2006**. 55, 422.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ DFT МОДЕЛИРОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СПОСОБНОСТИ ПЛАТИНОВЫХ И ПЛАТИНО-ВАНАДИЕВЫХ КЛАСТЕРОВ

Панина Н.С.¹, Буслаева Т.М.², Фишер А.И.¹

¹Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет), Санкт-Петербург, Московский пр., 26, 190013

²МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических
технологий имени М. В. Ломоносова), Москва, пр. Вернадского, 86, 119571

E-mail: nataliepanina2707@gmail.com

Целью работы является выявление механизмов каталитических реакций с участием гомо- и гетерометаллических систем. При моделировании процессов объектами исследования выбраны простейшие кластеры Pt₄ и Pt₃V, вершины которых становятся каталитическими центрами в элементарном акте. В качестве тестового рассмотрен двухстадийный процесс превращения формамида в метиламин под действием H₂, описанный в [1]: $\text{HCONH}_2 + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (1).

Квантово-химические расчеты проведены по программному комплексу ORCA-5.0.1. Для кластера Pt₄ получено наиболее устойчивое триплетное состояние, для Pt₃V – квартетное. Моделирование стадий реакции (1) выполнено методом NEB [2] с DFT функционалом PBE0/def2tzvp. Структуры и энергии переходных состояний уточнены по стандартной схеме их поиска. Путь минимальной энергии (МЕР) для реакции (1) без катализатора представлен на рис. 1.

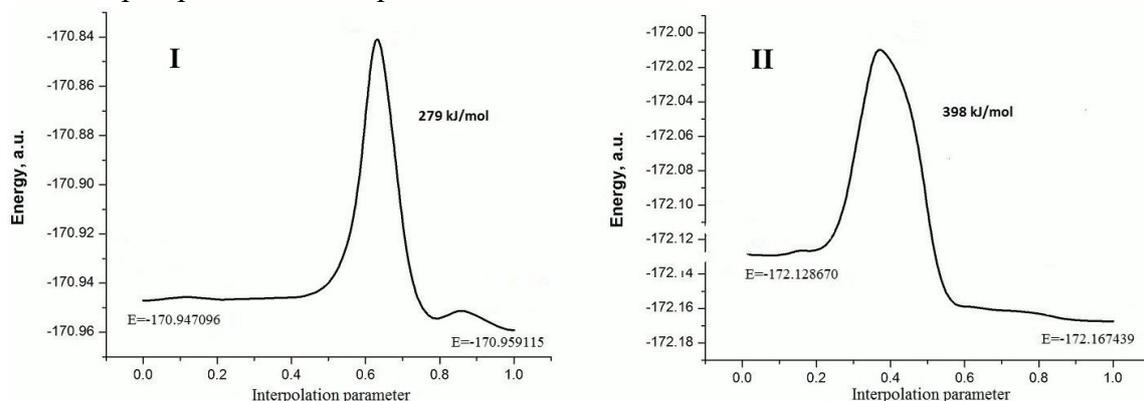


Рисунок 1. МЕР стадии I: $\text{H}_2 + \text{HCONH}_2 \rightarrow \text{HOCH}_2\text{NH}_2$ и II: $\text{H}_2 + \text{HOCH}_2\text{NH}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{NH}_2$.

Оценены ранее не описанные энергетические барьеры реакции (1), в том числе с металлическими кластерами (кДж/моль): $E_a(\text{I}) = 279$, $E_a(\text{II}) = 398$; $E_a(\text{I-Pt}_4) = 190$, $E_a(\text{II-Pt}_4) = 136$; $E_a(\text{I-Pt}_3\text{V}) = 144$, $E_a(\text{II-Pt}_3\text{V}) = 111$. Предложен альтернативный механизм реакции (1) с Pt₄ и Pt₃V. На уровне МО объяснена способность безбарьерного присоединения H₂ к кластерам Pt₄ с разрывом связей H–H, что позволяет аккумулироваться на них большому количеству атомов H.

Ссылки

[1] Mitsudome T., Miyagawa K., et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, 56, 9381

[2] Asgeirsson V., Birgisson B.O., et al. *J. Chem. Theory Comput.* **2021**, 17, 4929

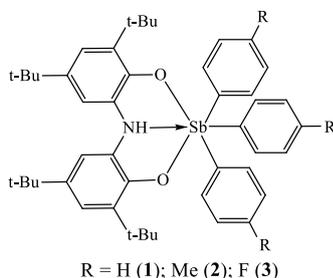
РОЛЬ РЕДОКС-АКТИВНЫХ ЛИГАНДОВ КОМПЛЕКСОВ ОЛОВА(IV) И СУРЬМЫ(V) В ЭЛЕКТРОАКТИВАЦИИ ТИОЛОВ И СИНТЕЗЕ ДИСУЛЬФИДОВ

Шинкарь Е.В., Смолянинов И.В., Берберова Н.Т.

Астраханский государственный технический университет, Астрахань, ул. Татищева, 16

E-mail: elenshin@rambler.ru

Интерес к комплексам непереходных металлов с редокс-активными лигандами обусловлен возможностью их применения в качестве катализаторов процесса активации органических соединений с целью их функционализации эффективным и недорогим методом [1]. Такого типа лиганды за счет высокоэнергетических орбиталей участвуют в редокс-трансформациях в отличие от металлоцентра [2]. Редокс-активные лиганды, координированные атомами металлов, обеспечивают склонность комплексов к одноэлектронным процессам, что позволяет реализовать медиаторный электросинтез.



В работе продемонстрирована способность моноядерных комплексов Sb(V) с тридентатным O, N, O-донорным лигандом **1-3** выступать в роли медиаторов (Med) окисления тиолов (RSH) до дисульфидов (R₂S₂) в электрохимических условиях посредством активации S-H связи. Изучены реакции окисления *n*-бутан- и *трет.*-бутантиолов до R₂S₂ в присутствии комплексов [Ph₃Sb(Cat-NH-Cat)], [(*c*-C₆H₅Me)₃Sb(Cat-NH-Cat)], [(*c*-C₆H₅F)₃Sb(Cat-NH-Cat)] с лигандами в дианионной форме (табл.).

Таблица – Выход симметричных дисульфидов и конверсия изомерных бутантиолов в реакции их окисления в присутствии Med – комплексов Sb(V) **1-3** (E_{эл}=1,4 В; 90 мин, CH₂Cl₂, Pt-анод, Ag/AgCl, C((*n*-Bu)₄NClO₄) = 0,01 М, ν = 0,2 В·с⁻¹)

Комплекс	Выход R ₂ S ₂ , %		Конверсия RSH, %		Степень регенерации Med, %
	(<i>n</i> -C ₄ H ₉) ₂ S ₂	(<i>t</i> -C ₄ H ₉) ₂ S ₂	<i>n</i> -C ₄ H ₉ SH	<i>t</i> -C ₄ H ₉ SH	
1	42,0	37,9	62,7	58,3	72,5
2	58,3	54,6	72,2	69,1	73,8
3	68,1	66,7	83,3	81,8	80,2

Электросинтез дисульфидов проводили в условиях анодной активации комплексов **1-3** (1,4 В). Применение Med позволило снизить на 0,4 В анодное перенапряжение процесса окисления RSH (1,75-1,80 В) до R₂S₂ (1,52-1,56 В) по сравнению с прямым электролизом. Наиболее эффективным оказался комплекс Sb(V) с фторзамещенным лигандом. Применение комплексов Sb(V) с тридентатным O, N, O-донорным лигандом целесообразно ввиду энергоэффективности данного экологически безопасного метода получения дисульфидов.

Благодарность

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 19-29-08003 мк

Ссылки

- [1] B.D. Matson, E.A. McLoughlin, K.C. Armstrong, R.M. Waymouth, R.Sarangi. *Inorg. Chem.* 2019, 58 (11), 7453.
- [2] S.A. Cook, J.A. Bogart, N. Levi, A.C. Weitz, C. Moore, A.L. Rheingold, J.W. Ziller, M.P. Hendrich, A.S. Borovik. *Chem. Sci.*, 2018, 9, 6540.

ПЕРОКСИДНОЕ ОКИСЛЕНИЕ БИАДЕРНЫХ ДИЭТИЛЕНТРИАМИНПЕНТААЦЕТАТОВ КОБАЛЬТА(II) В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Щеглова Н.В.¹, Попова Т.В.²

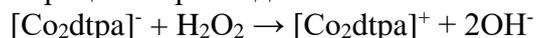
¹ Марийский государственный университет, Йошкар-Ола, пл. Ленина, 1

² Государственный гуманитарно-технологический университет,

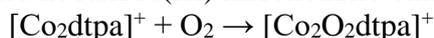
Орехово-Зуево, ул. Зеленая, 22

E-mail: ecoanalit@marsu.ru

Комплексные соединения кобальта(III) являются объектами активных исследований благодаря своим особым термодинамическим, магнитным, каталитическим и биохимическим свойствам, используемым для решения ряда фундаментальных теоретических и прикладных задач [1, 2]. С применением методов потенциометрии, видимой и ЯМР-спектроскопии изучены особенности реакции окисления биядерного диэтилентриаминапентаацетата кобальта(II) пероксидом водорода в водных растворах. Установлено, что при добавлении 20-кратного избытка пероксида водорода к раствору биядерного dtpa-хелата кобальта(II) с $\Delta\text{pH} = 2,2-6,8$ происходит повышение состояния окисления металлоцентров с образованием интенсивно фиолетового комплексоната кобальта(III) состава $[\text{Co}_2\text{dtpa}]^+$ ($\lambda_{\text{max}} = 545$ нм, $\lg\beta = 41,3 \pm 0,2$). Полное окисление комплексообразователя в слабокислой среде достигается в течение недели, при этом регистрируется повышение щелочности растворов, что дает возможность представить процесс пероксидного окисления следующей схемой:



В растворах биядерного dtpa-хелата кобальта(II) с $\Delta\text{pH} = 6,8-9,0$ и присутствии реагента окислителя наблюдается энергичное разложение избытка пероксида водорода с выделением молекулярного кислорода и формированием диамагнитного оксигенированного комплекса кобальта(III) интенсивно синего цвета:



с батохромным смещением характеристического максимума светопоглощения ($\lambda_{\text{max}} = 570$ нм). Оксигенированный биядерный dtpa-хелат кобальта(III) $[\text{Co}_2\text{O}_2\text{dtpa}]^+$ характеризуется низкой кинетической стабильностью и разлагается с выделением из координационной сферы молекулы кислорода и с образованием фиолетового комплексоната $[\text{Co}_2\text{dtpa}]^+$. В растворах биядерного dtpa-хелата кобальта(II) с $\text{pH} > 9,0$ пероксидное окисление приводит к образованию красно-фиолетового смешаннолигандного комплекса состава $[\text{Co}_2(\text{OH})\text{dtpa}]^0$ ($\lg\beta = 46,1 \pm 0,2$), при хранении растворов которого в течение месяца происходит дегидроксилирование координационной сферы, а адсорбционные спектры становятся идентичными спектрам нейтральных фиолетовых растворов $[\text{Co}_2\text{dtpa}]^+$.

Ссылки

[1] Щеглова Н.В., Шевченко А.И., Попова Т.В., Смотрина Т.В., Софьина С.Ю., *Вестник технологического университета*, **2016**, 19, 29.

[2] Щеглова Н.В., Попова Т.В., Смотрина Т.В., *Известия Академии наук. Серия химическая*, **2022**, 5, 946.

- Masunov A., 26
Абдуллина Д.Р., 99
Адаменко Л.С., 188
Аддошин С.М., **16**
Алдошин С.М., 172
Александрова Ю.И., **89**
Алексанян Д.В., 144, 163
Алексеев А.Ю., 188
Аль-Карави А.М., 60
Андреев П.В., 179
Андриенко И., **123**
Антонец А.А., **90**
Ануфриев С.А., 116
Арсеньев М.В., **38**, 69, 136, 168
Арсеньева К.В., **91**, 143, 175
Артемкина С.Б., **39**, 156, 157
Артёмов А.Н., 182
Афонин М.Ю., 28
Ахмадгалеев К.Д., 158
Ахмадеев Б.С., **40**
Ахмадуллина Н.С., 85, 145
Бабешкин К.А., 41, 48
Бажина Е.С., **41**, 93
Базанов А.А., 75, **124**
Базякина Н.Л., **42**
Баравиков Д.Е., 134, 135
Баранов Е.В., 136
Бардин В.А., **92**
Барышникова С.В., **168**
Башилова А.Д., 104
Беззубов С.И., **43**, 118
Беккер О.Б., 183
Белецкая И.П., **17**
Беликов А.А., 174, 185
Берберова Н.Т., 76, **169**, 197
Берестова Т.В., **99**
Берсенева Д.А., 178
Беспалов И.А., 96
Бетенев Г.И., **170**
Биляченко А.¹, **171**
Блинов Д.О., **125**
Бовкунова А.А., **93**
Богданова Е.В., **94**, 130
Богомяков А.С., **44**, 49, 82, 149
Боженко К.В., **172**
Бокач Н.А., **173**
Бочкарев Л.Н., **174**
Бочкарев М.Н., 45, 165
Боярский В.П., 191
Брага Е.В., **95**
Брегадзе В.И., **25**, 51, 137, 180
Брылев К.А., 66, 162
Брылёв К.А., 119
Бубнов М.П., 62, 140
Бурлакова М.А., **126**
Буслаева Т.М., 196
Бухвалова С.Ю., **45**, 165
Быков А.В., 23, **96**, 127
Быков А.Ю., 73
Ваганова Л.Б., **175**
Варгафтик М.Н., 36
Васильев А.А., **127**
Васильев А.Д., 159
Васильев П.Н., 83
Вахитов В.Р., 179
Вашурин А.С., 61
Верпекин В.В., 159
Вилков И.В., 133
Виноградова К.А., **128**, 152
Воинова В.В., **97**, 112
Вологжанина А.В., 120, 154
Волошина А.Д., 40
Воробьёв А.Ю., 128
Воронина Ю.К., 41, 86, 125, 139
Воротников Ю.А., 108, 114
Воротникова Н.А., 92
Ворошилкина К.М., 90
Гавриков А.В., 147
Гайфулин Я.М., 29, **46**, 66, 119
Галиев Р.Р., 39, **129**
Галимов М.Н., 99
Галимова М.Ф., 30
Гассан А.Д., 35, **98**
Герасимова Т.П., **47**, 158
Гизатов Р.Р., 99
Гоголева Н.В., 33, **48**
Голомолзина И.В., **49**
Голубев Н.А., 23
Гончаренко В.Е., 96, 127
Горбунова Ю.Г., **18**
Горнухина О.В., **176**
Городецкая Н.А., 94, **130**
Гостева А.Н., **177**
Грачева Ю.А., **178**
Гришин Д.Ф., 175
Гришин И.Д., 103, 104
Гришин М. Д., **100**
Губайдуллин А.Т., 40
Гуда А.А., 83
Гусев А.Н., 95
Гущин А.В., **179**
Даянова И.Р., **131**, 158
Демидов О.П., 83
Дёмкин А.Г., 28
Дзибло У.Д., **132**
Диаалдаин Х., 60
Додонов В.А., **50**, 75, **133**
Долгушин Ф.М., **134**, 189

- Дружков Н.О., 141, 148
Друзина А.А., **51**, 166, 180
Дударова Н.В., 51, **180**
Дыбцев Д.Н., **19**
Евтушок Д.В., **52**
Егоров М.П., 82
Егоров П.А., 68, **101**
Еняшин А.Н., 156
Еременко И.Л., 33, 41, 48, 54, 80, 86, 93,
109, 120, 125, 132, **135**, 139, 154, 187
Ершова И.В., **181**
Ефимов Н.Н., 41, 48, 54, 83, 109, 147, 154
Жданов А.П., **53**, 97, 112, 153
Жеребцов М.А., 38, **136**
Жиганшина Э.Р., 38
Жигулин Г.Ю., 138, 142
Жидкова О.Б., **137**
Жижин К.Ю., **20**, 53, 73, 97, 112, 153, 184,
194
Забродина Г.С., **138**, 142
Зверева О.В., **139**
Зверева Ю.В., **102**
Зимица А.М., **103**
Зинин Д.С., 160
Золотарева Н. В., 100
Золотарева Н.В., 63
Золотухин А.А., **140**
Зорина-Тихонова Е.Н., **54**, 109, 120, 125,
132, 139, 154
Зубенко А.А., 93, 132
Иванов А.А., 35, 52, **55**, 98, 106, 115
Иванов А.В., 183
Иванов Е.Н., 56
Игнатов С.К., **26**
Игнатова Н.И., 174
Ильина Ю.Я., 74
Илюхин А.Б., 147
Исляйкин М.К., **56**
Казак А.В., 113
Казаков Г.Г., **141**
Калле П., 43
Кальтенберг А.А., **104**
Карасик А.А., 30, 47, 131, 158
Каткова М.А., 138, **142**
Кацюба С.А., 47
Кашник И.В., 162
Келбышева Е.С., 79
Кетков С.Ю., **57**, 102, 138, 142, 185
Кинжалов М. А., **58**
Киселева М.А., 43
Кискин М.А., **27**, 41, 48, 54, 93, 109, 120,
125, 132, 135, 187
Климашевская А.В., 91, **143**
Клюкин И.Н., **59**
Князев А.В., **60**
Князева С.С., 60
Коваленко Е., 123
Коваленко К.А., 19, 81
Кованова М.А., **61**
Ковылина Т.А., 174
Кожанов К.А., **62**
Козлов В.А., 144, 163
Койфман О.И., 56
Колбунова А.В., 59
Колесников И.Е., 47
Колесова А.С., **182**
Колос А.В., **105**
Колпакова Т.В., 103
Комаров В.Ю., 156, 157
Комарова А.Д., 174
Конарев Д.В., 56
Кондрасенко А.А., 159
Конев А.Н., 174
Коновалов А.В., **144**
Кононенко К.Н., 93, 132
Конохова А.Ю., 28
Конченко С.Н., **28**, 110, 117
Конькова А.В., 35, **106**
Конькова Е.С., 85, **145**
Копцева Т.С., 42, 75, **146**
Копытин А.В., 170, 184, 194
Корнев А. Н., 100
Корнев А.Н., **63**
Корнеева Е.В., **183**
Коротеев П.С., **147**
Кочерова Т.Н., **148**
Кошенскова К.А., 135
Крисюк В.В., **64**
Крючкова Н.А., 64
Кубрин С.П., 83
Кувшинова Е.М., 176
Кузина Л.Г., 99
Кузнецов Н.Т., 73, 194
Кузнецова О.В., **149**
Кукушкин В.Ю., **21**
Култышкина Е.К., 192
Куропатов В.А., 45, **65**, 113, 155, 185
Кушнерова О.А., 50
Ларионова Ю., 22
Лев О., 68
Летягин Г.А., 49, 149
Лизякина О.С., 175
Литвинова Ю.М., **66**
Лонг Ж., 22
Лопатин М.А., 185
Лукоянов А.Н., 102, 185, 195
Луценко И.А., 80, 135, 183
Лысенко К.А., 96, 127
Лысова А.А., 19
Любов Д.М., 22, **150**

- Мадраимов М.Ш., **184**
Мазур Д.М., 90
Макаревич Ю.Е., **107**, 111, 151
Макаров В.М., 42
Максимова А.Д., 107, 111, **151**
Малахова Ю.А., 128, **152**
Малеева А.В., **67**
Малеева А.И., 179
Маркин Г.В., **185**
Мартьянов К.А., 65
Марчук М.В., **108**
Марюнина К.Ю., 44
Матюхина А.К., 54, **109**, 132
Медведев А.Г., **68**, 101
Мейчик Н.Р., 77
Мельник Е.А., 68
Милаева Е.Р., 90, 178
Миронов Ю.В., **29**, 46, 66, 119
Миронова О.А., **110**
Михайлов А.А., 68
Михайлов М.А., 34
Михердов А.С., 191
Москалев М.В., 75, 124
Муравьева М.С., 142
Мусин Р.Р., 30
Мусина Э.И., **30**, 47, 131, 158
Мустафин А.Г., 99
Мустафина А.Р., 40
Назаров А.А., 90
Назарова А.А., **186**
Назмутдинова В.А., 89
Наумов Д.Ю., 128, 152
Наумов Н.Г., 87
Некрасова Н.А., 180
Нелюбин А.В., **153**
Нелюбина Ю.В., 105
Нестеренко М.Ю., 107, **111**, 151
Неумолотов Н.К., **112**
Низамеев И.Р., 40
Никитин К.С., **113**
Никифорова М.Е., **187**
Новиков А.С., 59
Новикова В.А., **154**
Новикова Е.Д., 55, **188**
Норков С.В., 65, 113, **155**
Ныхрикова Е.В., 43
Объедков А.М., 133
Овчаренко В.И., 44, 49, 82
Огаркова Н.К., 192
Осинцева С.В., **189**
Охлобыстин А.О., 169
Падня П.Л., **69**, 186
Панина Н.С., **190**, **196**
Панова Ю.С., 63
Пантелеев С.В., 26
Паршина Ю.П., 174
Пахомов Г.Л., 113
Пашанова К.И., **70**
Первухина Н.В., 128
Перекалин Д.С., 105
Пискунов А.В., **31**, 67, 70, 83, 91, 141, 143,
164, 175, 193
Поддельский А.И., 76, 168
Полтарак А.А., 39, **156**
Полтарак П.А., 39, 156, **157**
Пономарев И.С., 159
Попов Р.А., **191**
Попова А.С., **192**
Попова Т.В., **160**, 198
Приходченко П.В., **32**, 68, 101
Пронин А.С., 29, **71**
Пронина Е.В., **114**, 188
Пушкаревский Н.А., 110, 117
Радькова Н.Ю., 22
Разуваев А.Г., 26
Рахманова М.И., 152
Романенко Г.В., 44, 49, **72**, 82, 149
Рубайло А.И., 159
Рузанов Д.О., 190
Румянцев Р.В., 138, 185
Рыжиков М.Р., 46
Рычагова Е.А., 57
Рычихина Е.Д., **161**
Савина Ю.В., 35, 106, **115**
Сазонова Е.В., 182
Сайфулина Д.И., 149
Саломатин А.М., 48
Самсоненко Д.Г., 19, 81
Санникова В.А., 128
Сапьяник А.А., 81
Селиванов Н.А., **73**
Селихов А.Н., 22
Семейкин А.С., 176
Семейкин О.В., 189
Семёнов Д.К., **116**
Семушина Ю.П., 177
Сибиряков М.С., **162**
Сиваев И.Б., 51, 94, 116, 130, 137
Сидоров А.А., **33**, 48, 86, 120, 187
Синица Д.К., **117**
Синяшин О.Г., 47, 158
Скабицкий И.В., **74**, 84
Скатова А.А., **75**, 124, 146
Смолянинов И.В., **76**, 197
Соколов В.Г., 75
Соколов М.Н., **34**, 121
Сомов Н.В., 179
Сосунов Е.А., 107
Спиридонов А.А., **163**
Стариков А.Г., 33, 83

- Степанов С.И., **77**
Стешин И.С., 26
Стогний М.Ю., 94, 116, 130
Стойков И.И., 69, 89, 186
Стороженко В.Н., 169
Стрельник И.Д., 30, 47, 131, **158**
Супоницкий К.Ю., 137
Сухих Т.С., 28, 87, 110, 117, 119
Сущев В.В., 63
Сызганцева М.А., 78
Сызганцева О.А., **78**
Тараканова А.Е., 38
Татарин С.В., 43, **118**
Телегина Л.Н., **79**
Терентьева О.С., 69
Тимофеев С.В., 166
Тихонова О.Г., 84
Тойка Ю.Н., 173
Толпыгин А.О., 22
Толстикова С.Е., 49
Трипольская Т.А., 68
Трифонов А.А., **22**, 150
Трофимова О.Ю., **164**, **193**
Тургамбаева А.Е., 64
Турьшев Е.С., 170, 184, **194**
Тюкачева Е.А., 54
Уварова М.А., **80**
Уланчиков А.А., 46, **119**
Уливанова Е.А., **195**
Утеньшев А.Н., 172
Фагин А.А., 45, **165**
Федин В.П., 19, **81**
Федоров В.Е., 39, 156, 157
Федюшкин И.Л., 42, 50, 75, 124, 146, 195
Фишер А.И., 196
Флид В.Р., 85, 145
Фокин С.В., **82**
Фукин Г.К., 185
Хапаева П.Ю., 48
Холин К.В., 40
Христолюбова А.В., 63
Цымбаренко Д.М., 126
Чегерев М.Г., **83**, 175
Черкасов В.К., 62, 65, 113, 136, 140, 141, 148, 155
Чесноков С.А., 38, 136
Чистяков А.С., **120**
Чудин О.С., 159
Чурусова С.Г., 144, 163
Шамсиева А.В., 47, 158
Шамшуринов М.В., **121**
Шаповалов С.С., **84**, 192
Шаповалова С.О., 83
Шевельков А.В., **23**, 96, 127
Шереметев А.Б., 82
Шестаков Б.Г., 150
Шестимерова Т.А., 23, 96, 127
Шестопалов М.А., **35**, 52, 92, 98, 106, 108, 114, 115, 188
Шибаев И.Э., 69
Шибаева К.С., 69
Шинкарь Е.В., **197**
Шипилова А.С., 60
Ширманова М.В., 174
Шишилов О.Н., **85**, 145
Шмелев М.А., 33, 41, 48, **86**, 93, 120
Шпаковский Д.Б., 178
Шульгин В.Ф., 95
Шуляк А.Т., 73
Шурпик Д.Н., 89
Шурьгина М.П., 38, 113
Щеглова Н.В., 160, **198**
Щеславский В.И., 174
Эрдели К.Э., **166**
Якушев И.А., **36**, 107, 111, 151, 177, 192
Яровой С.С., **87**