



**XX Международная конференция
СПЕКТРОСКОПИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ
СОЕДИНЕНИЙ**

Тезисы докладов

Краснодар
2024

**Научный совет РАН по неорганической химии
Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН
Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН
Крымский федеральный университет им. В.И. Вернадского
Белорусский государственный университет
КУБАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ**

СПЕКТРОСКОПИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

**Тезисы докладов
XX Международной конференции
г. Туапсе, 29 сентября – 05 октября 2024 г.**

**Краснодар
2024**

УДК 535.33:543.4
ББК 22.344
С 714

Редакционная коллегия:
Доктор химических наук, профессор Н.Н.Буков
Кандидат химических наук, доцент В.А. Волынкин
Кандидат химических наук, доцент М.Е. Соколов

С 714 Спектроскопия координационных соединений: тезисы докладов XX Международной конференции; Министерство науки и высшего образования Российской Федерации, Кубанский государственный университет. – Краснодар: Кубанский гос. ун-т, 2024. – 183 с. – 1 электрон. опт. диск (CD-R).
ISBN 978-5-8209-2476-7

Предлагаемое издание содержит тезисы докладов, посвященных актуальным проблемам развития спектроскопических методов исследования координационных соединений. Изложены результаты спектроскопических исследований процессов комплексообразования в растворе, вопросы строения и свойств комплексных соединений, а также освещено использование практически важных свойств комплексных соединений в электронике, экологии, медицине, фармакологии и других областях науки и техники.

Адресуется специалистам в области координационной химии и физических методов исследования, а также студентам магистратуры и аспирантам высших учебных заведений.

УДК 535.33:543.4
ББК 22.344

ISBN 978-5-8209-2476-7

©Кубанский государственный
университет, 2024

1 электронный оптический диск

Минимальные системные требования:
Windows XP или выше, CD/DVD-привод, 20 МБ на диске,
программа для чтения файлов формата PDF.

Материалы сборника публикуются в авторской редакции

Дизайн и компьютерная верстка
М.В. Папежук, В.А. Волынкин, Е.С. Филимонов

Подписано к использованию 12.09.24. Тираж 300 экз.
Объем 8,9 Мб.

**ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ
XX МЕЖДУНАРОДНОЙ КОНФЕРЕНЦИИ
«СПЕКТРОСКОПИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ»**

В.И. Минкин	<i>председатель</i> , академик РАН, ЮФУ (Ростов-на-Дону)
К.Ю. Жижин	<i>сопредседатель</i> , член-корр. РАН, ИОНХ РАН (Москва)
В.П. Федин	<i>сопредседатель</i> , член-корр. РАН, ИИХ РАН (Новосибирск)
Н.Н. Буков	<i>зам. председателя</i> , д-р хим. наук, КубГУ (Краснодар)
В.А. Волынкин	<i>ученый секретарь</i> , канд. хим. наук, КубГУ (Краснодар)
В.И. Kharisov	Prof. (Chem.), Universidad Autonoma de Nuevo Leon (Mexico)
В.П. Анаников	академик РАН, ИОХ РАН (Москва)
В.В. Анисимов	канд. техн. наук, КНФ (Краснодар)
В.К. Воронов	д-р хим. наук, ИрГТУ (Иркутск)
Е.М. Глебов	д-р физ.-мат. наук, ИХКГ СО РАН (Новосибирск)
А.Н. Гусев	д-р хим. наук, КФУ им. Вернадского (Симферополь)
Т.А. Дик	д-р физ.-мат. наук, Белорусский государственный университет (Минск)
В.В. Доценко	д-р хим. наук, КубГУ (Краснодар)
Г.А. Душенко	д-р хим. наук, ЮНЦ РАН (Ростов-на-Дону)
И.Л. Еременко	академик РАН, ИОНХ РАН (Москва)
Т.В. Костырина	канд. хим. наук, КубГУ (Краснодар)
В.В. Минин	д-р хим. наук, ИОНХ РАН (Москва)
А.Г. Мирочник	д-р хим. наук, ИХ ДВО РАН (Владивосток)
И.Е. Михайлов	д-р хим. наук, ЮНЦ РАН (Ростов-на-Дону)
В.Н. Пармон	академик РАН, ФИЦ ИК СО РАН (Новосибирск)
М.Е. Соколов	канд. хим. наук, КубГУ (Краснодар)
Т.Р. Усачева	д-р хим. наук, ИХТУ (Иваново)
В.И. Царюк	д-р физ.-мат. наук, ИРЭ РАН (Фрязино)
Ю.Е. Черныш	д-р хим. наук, ЮФУ (Ростов-на-Дону)
В.И. Чижик	д-р физ.-мат. наук, СПбГУ (Санкт-Петербург)

РАБОЧАЯ ГРУППА ОРГКОМИТЕТА

В.А. Волынкин	канд. хим. наук, КубГУ (Краснодар)
М.Е. Соколов	канд. хим. наук, КубГУ (Краснодар)
В.В. Доценко	д-р хим. наук, КубГУ (Краснодар)
М.В. Папезжук	инженер, КубГУ (Краснодар)
В.Е. Бовыка	инженер, КубГУ (Краснодар)
А.Т. Храпунов	студент, КубГУ (Краснодар)
Е.С. Филимонов	студент, КубГУ (Краснодар)
В.О. Ноздря	студент, КубГУ (Краснодар)
А.Н. Ефремова	студент, КубГУ (Краснодар)
Е.П. Цыганок	студент, КубГУ (Краснодар)

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ И
МАТЕРИАЛОВ НА ИХ ОСНОВЕ

СЕКЦИЯ

**ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ
СОЕДИНЕНИЙ И МАТЕРИАЛОВ НА ИХ ОСНОВЕ**

**МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ НА
ОСНОВЕ ЛАНТАНОИДОВ ДЛЯ РАЗРАБОТКИ НОВЫХ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ
МАТЕРИАЛОВ**

В.П. Федин^{1,2}

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

² *Новосибирский государственный университет, г. Новосибирск, Россия
cluster@niic.nsc.ru*

В условиях дальнейшей индустриализации загрязнение тяжелыми металлами и органическими токсикантами создают угрозу окружающей среде и физическому здоровью человека. Поэтому существует острая необходимость в разработке сенсорных материалов, которые могут быстро обнаруживать очень низкие концентрации органических и неорганических загрязнителей. В нашей работе получена серия монометаллических и смешаннометаллических Ln-MOF с эффективной и перестраиваемой фотолюминесценцией на основе 5,5'-(пиридин-2,6-диилбис(окси))диизофталевой и 4-(3,5-дикарбоксифеноксид)изофталевой кислот [1–4]. Эти соединения демонстрируют превосходную стабильность в воде в широком диапазоне pH, высокую термостойкость, стабильность и высокие квантовые выходы фотолюминесценции. Кроме того, они продемонстрировали превосходные сенсорные свойства благодаря эффекту гашения люминесценции с исключительно низкими пределами обнаружения Fe³⁺, антибиотика офлоксацина и фитотоксиканта госсипола. Примечательно, что Tb-MOF является первым высокоэффективным сенсором, который позволяет определять следовые количества госсипола в воде, а также может визуализировать и количественно определять госсипол в пищевом хлопковом масле, что доказывает его большой потенциал для практического применения.

1. Yu X., Ryadun A.A., Pavlov D.I., Guselnikova T.Y., Potapov A.S., Fedin V.P. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2023., № 62., P. e202306680.

2. Yu X., Ryadun A.A., Potapov A.S., Fedin V.P. // *J. Hazardous Materials.* 2023., № 452., P. 131289.

3. Yu X., Ryadun A.A., Kovalenko K.A., Guselnikova T.Y., Ponomareva V.G., Potapov A.S., Fedin V.P. // *Dalton Trans.* 2023., № 52., P. 8695.

4. Yu X., Ryadun A.A., Pavlov D.I., Guselnikova T.Y., Potapov A.S., Fedin V.P., *Adv. Mat.* 2024., № 19., P. 2311939.

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ И МАТЕРИАЛОВ НА ИХ ОСНОВЕ

МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ДИЗАЙН, ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ, МЕХАНО- И ХЕМОСЕНСОРНЫЕ СВОЙСТВА КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЛАНТАНИДОВ И БОРА

А.Г. Мирочник, И.В. Калиновская, Е.В. Федоренко, Н.А. Любых, Н.В. Петроченкова, Т.Б. Емелина, Б.В. Буквецкий, П.А. Жихарева, Т.В. Седакова, А.С. Шишов, Г.О. Третьякова

*Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток, Россия
mirochnik@ich.dvo.ru*

В докладе представлены данные о новых лантанидных триболоминофорах и люминесцентных хемосенсорах на основе соединений РЗЭ и бора, люминесценция которых «включается» при механическом воздействии (триболоминофоры, механофлуорохромы), либо связывании аналита за счет внутри- и межмолекулярных процессов переноса энергии (оптические хемосенсоры) [1]. Люминесцентные хемосенсорные композиции на основе комплексов лантанидов и бора перспективны для экологии, мониторинга окружающей среды и медицины. В настоящее время проводятся интенсивные исследования по разработке «smart» материалов, чувствительных к внешним воздействиям (механическое воздействие, давление, температура и т.д.). Одним из представителей таких «smart» материалов являются высокочувствительные лантанидные сенсоры [2]. Высокочувствительные сенсоры на основе лантанидных трибо-(механо)люминофоров перспективны для регистрации в реальном времени, *in situ* величины и расположения микроповреждений в критических объектах (самолеты, автомобили, дамбы, мосты, топливные баки космических аппаратов и т.д.).

Полученные данные могут быть использованы при разработке люминесцентных хемосенсорных материалов для надежной регистрации паров вредных химических соединений, в частности, моноциклических ароматических углеводородов, аммиака, аминов, ацетона. В ряду бета-дикетонатов и кетоиминатов дифторида бора выявлены эффективные механофлуорохромы, меняющие оптические свойства при внешнем воздействии (нагревание, растирание, изменение давления). Предложены модель и возможный механизм формирования триболоминесцентных свойств в лантанидных комплексах, выявлена ключевая роль плоскостей спайности, введено понятие зоны и ширины зоны деструкции в кристалле при механическом воздействии.

Определена перспектива поиска новых функциональных оптических систем для нужд сенсорики, мониторинга окружающей среды, оптоэлектроники, биовизуализации.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, номер проекта 23-23-00461.

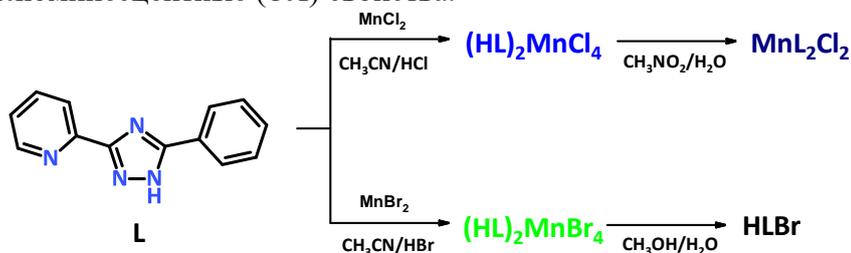
1. Khrebtov A.A., Fedorenko E.V., Beloliptsev A.Yu., Mirochnik A.G. Strong donor-acceptor interaction of difluoroboron β -diketonates with polyvinylcarbazole: Deeply red-shifted emission of charge-transfer complexes and exciplexes // *Dyes and Pigments* 2024., V.223., 111989.

2. Petrochenkova N.V., Mirochnik A.G., Emelina T.B., Ionov D.S. “Turn-on” Eu(III) chemosensory polymer materials for ammonia and amines detection: Experimental and molecular modeling study // *Optical Materials*. 2024., V.151., 115272.

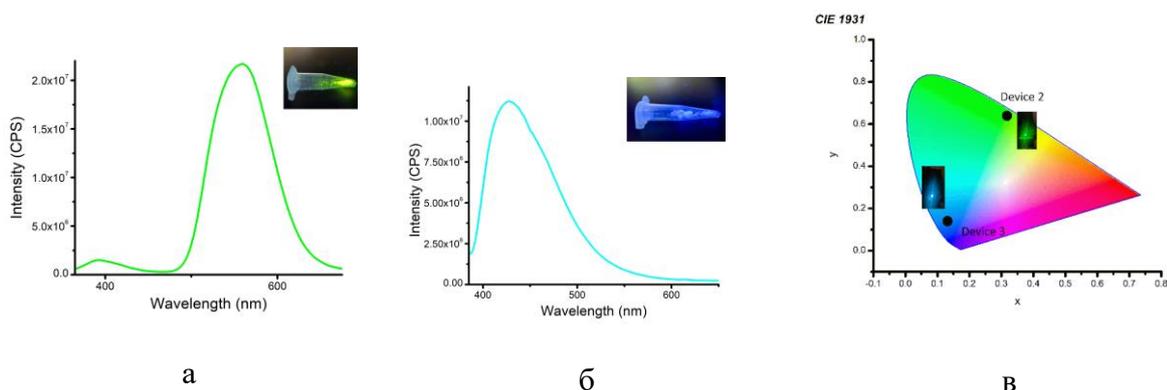
**ФОТО- И ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КОМПЛЕКСОВ МАРГАНЦА(II)
5-ФЕНИЛ-3-ПИРИДИН-2-ИЛ-1,2,4-ТРИАЗОЛОМ**

А.Н. Гусев, Е.В. Брага, Е.А. Замниус, А.Е. Лисичников
Крымский федеральный университет им. В.И. Вернадского,
г. Симферополь, Российская Федерация
galex0330@rambler.ru

В рамках поиска новых и доступных эмиттеров для электролюминесцентных устройств синтезирована и исследована серия трех новых комплексов марганца на основе 5-(пиридин-2-ил)-3-фенил-1,2,4-триазола (L) (HL)₂MnBr₄ (1), (HL)₂MnCl₄ (2) и MnL₂Cl₂ (3) и охарактеризованы их фотолюминесцентные (ФЛ) и электролюминесцентные (ЭЛ) свойства.



Комплексы 1 и 2 демонстрируют ярко-зеленую люминесценцию с высоким квантовым выходом 75 и 71%, а 3 излучает необычную синюю эмиссию при 438 нм с квантовым выходом 41%. Анализ спектральных свойств комплексов 1 и 2 показывает, что люминесценция обусловлена передачей энергии возбуждения от катиона триазола к катиону марганца. Электролюминесцентные устройства на основе комплексов 1 и 3 демонстрируют высокие значения яркости – 3033 и 5230 Кд/м², соответственно. Примечательно, что OLED на основе комплекса MnL₂Cl₂ является первым синим электролюминофором на основе комплекса марганца(II).



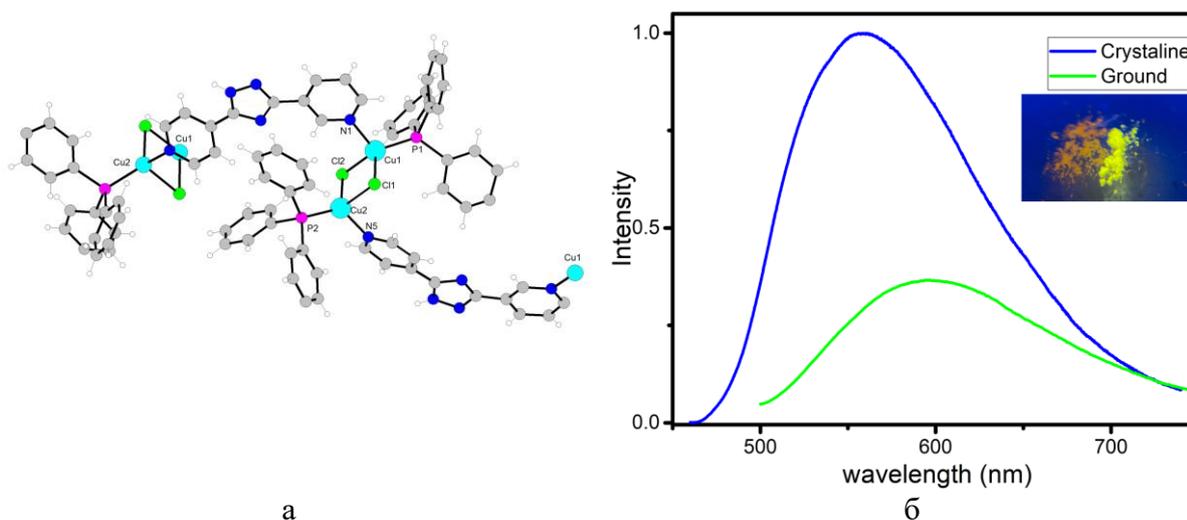
Спектр фотолюминесценции комплексов 1 (а) и 3 (б) и цветовая диаграмма (в) электролюминесценции устройств на основе комплексов 1 и 3

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-73-00043.

**БИЯДЕРНЫЕ И ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ МЕДИ(I): СИНТЕЗ,
СТРУКТУРА И ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА**

Е.В. Брага, А.Н. Гусев, К.М. Мамонтов, К.С. Захаров
Крымский федеральный университет им. В.И. Вернадского,
г. Симферополь, Россия
braga.yelena@ya.ru

Синтезированы и охарактеризованы пять галогенидных комплексов меди(I) с пиридилтриазолами. Проанализировано влияние положения пиридилного кольца и типа атома галогена на архитектуру соединений. По данным рентгеноструктурного анализа установлено, что в зависимости от строения триазола и типа атома галогена возможно получить биядерные или полимерные структуры. Установлено, что фотолюминесценция соединений так же зависит от их строения. Биядерные комплексы проявляют интенсивную зеленую люминесценцию в кристаллическом состоянии ($\phi \approx 50\%$), в то время как полимерные комплексы демонстрируют умеренную эмиссию в желтой области спектра. Установлено, что в случае биядерных комплексов реализуется ТАДФ из состояния $1(M+X)LCT$ из-за малого энергетического зазора между триплетом и синглетом. Кроме того установлено, что один из комплексов проявляет четко выраженный механохромизм в твердом состоянии при комнатной температуре.



Структура (а) и спектр фотолюминесценции полимерного комплекса меди(I) в кристаллическом и измельченном состоянии (б)

1. Gusev A., Kiskin M., Braga E., Zamnius E., Kryukova M., Karaush-Karmazin N., Baryshnikov G., Minaev B., Linert W. Structure and emission properties of dinuclear copper(I) complexes with pyridyltriazole // RSC Adv. 2023., V.13., P. 3899

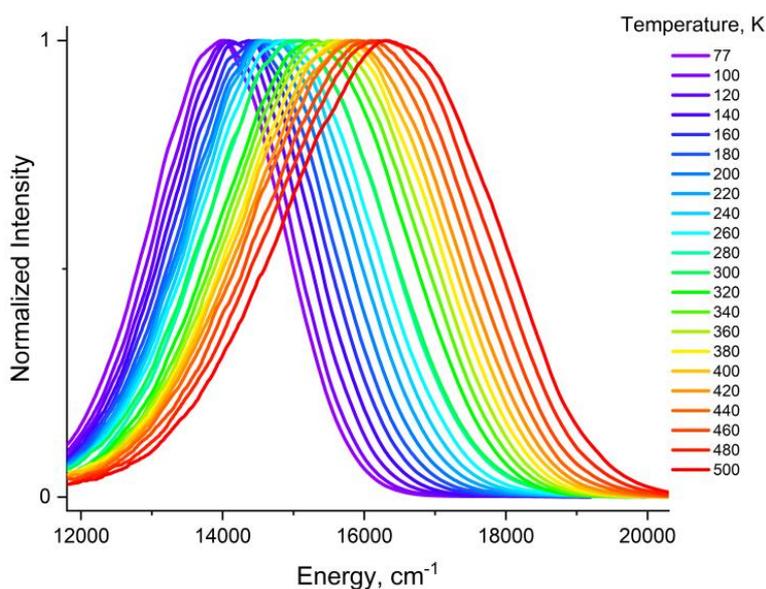
ТЕТРАЦИАНИДОБОРАТЫ ДВУХВАЛЕНТНЫХ ЕВРОПИЯ И ИТТЕРБИЯ - ТРЕХМЕРНЫЕ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ С КУБИЧЕСКОЙ СТРУКТУРОЙ. ЭКСТРАОРДИНАРНАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ И ИНТЕНСИВНАЯ ТЕРМИЧЕСКИ ЗАВИСИМАЯ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ТЕТРАЦИАНИДОБОРАТА ЕВРОПИЯ

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

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

ilichev@iomc.ras.ru

Тетрацианидобораты двухвалентных европия и иттербия $\text{Ln}[\text{B}(\text{CN})_4]_2 \cdot \text{THF}$ ($\text{Ln} = \text{Eu}$ (**1**), Yb (**2**)) были получены реакцией солевого метатезиса диодидов лантаноидов и тетрацианидобората аммония. Согласно данным монокристаллической и порошковой рентгеновской дифракции, соединения являются трехмерными металл-органическими координационными полимерами (MOFs) с кубической структурой, в которой цианидные ионы связывают атомы Ln и B, обеспечивая координационное число 8 для лантаноидов. MOF **1** демонстрирует стабильность на воздухе в течение суток и термическую стабильность до 400 °С. При 298 К соединение **1** показывает также яркую широкополосную фотолюминесценцию (ФЛ) ионов Eu^{2+} с максимумом при 650 нм и абсолютным квантовым выходом ФЛ 80%. В диапазоне температур 77 – 500 К максимум спектра ФЛ MOF **1** смещается с 13900 до 16350 cm^{-1} соответственно (см. рисунок). Рентгеновские дифракционные исследования монокристалла **1** при 390 К показывают, что наблюдаемый термохромизм ФЛ сопровождается значительными изменениями геометрии и электронной структуры аниона $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$: с ростом температуры происходит переход от зигзагообразной формы Eu-N-C-B фрагмента к линейной геометрии.



Нормализованные спектры ФЛ MOF **1** в диапазоне температур 77 – 500 К.
Возбуждение – 375 нм лазерный LED

Работа выполнена при финансовой поддержке – Российский научный фонд, грант № 20-73-10115.

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ И МАТЕРИАЛОВ НА ИХ ОСНОВЕ

БИС(2-МЕРКАПТОБЕНЗОКСАЗОЛЯТЫ) ЛАНТАНОИДОВ – МНОГОСТАДИЙНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ИОННЫХ СОЛЕЙ В ОДНОМЕРНЫЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ

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

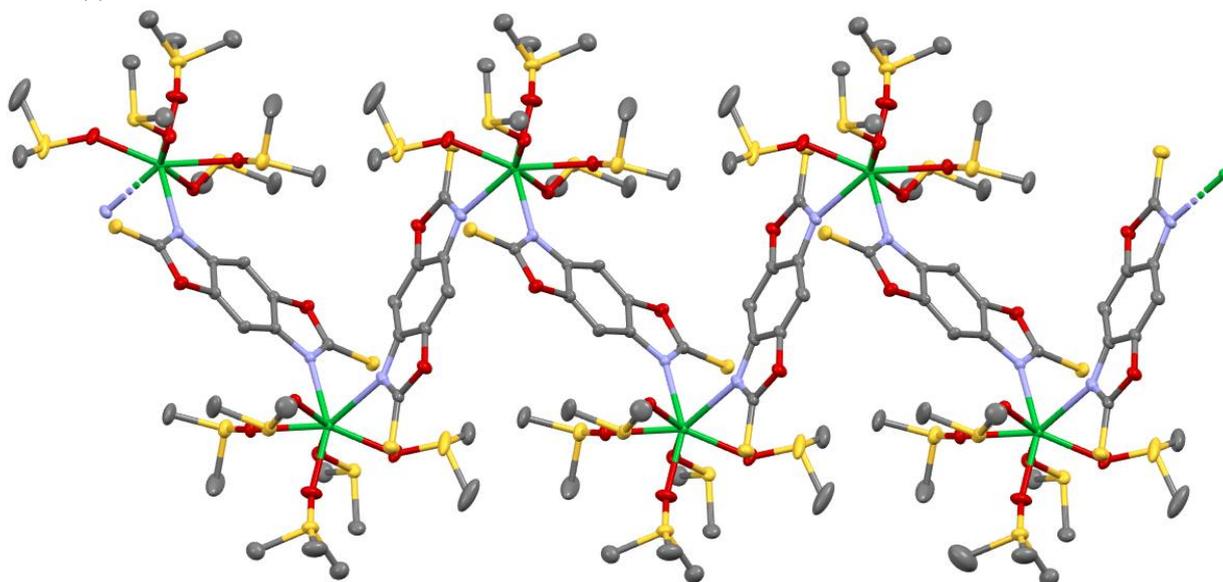
Институт металлоорганической химии имени Г. А. Разуваева РАН,

г. Нижний Новгород, Россия

atonrog@iomc.ras.ru

Реакциями соответствующих амидных комплексов лантаноидов $\text{Ln}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$, $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Er}, \text{Yb}$ с новым дитопным лигандом – 3,7-дигидроксибензо[1,2-d:4,5-d']бис(оксазол)-2,6-дитионом (H_2L) в среде растворителей DMSO/диоксан был синтезирован ряд координационных соединений Ln^{3+} . Было обнаружено, что, варьируя объемным соотношением растворителей DMSO/диоксан в данной реакции, продуктами реакции могут выступать ионные соли состава $\text{Ln}(\text{DMSO})_8\text{L}_{1,5}$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Er}, \text{Yb}$), биядерные комплексы $[\text{Ln}_2\text{L}(\text{DMSO})_6]_2\text{L}$ ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Er}$) и одномерные координационные полимеры (КП) составов $\{[\text{LnL}(\text{DMSO})_5] \cdot 0,5\text{L}\}_n$ ($\text{Ln} = \text{Yb}$) и $[\text{LnL}_{1,5}(\text{DMSO})_3]_n$ ($\text{Ln} = \text{Nd}$).

Все синтезированные координационные соединения продемонстрировали фотолюминесценцию при возбуждении диодным лазером с длиной волны 405 нм. Одномерные КП лантаноидов продемонстрировали металл-центрированную эмиссию лантаноидов умеренной интенсивности, в то время как ионные соли и биядерные комплексы обладали лиганд-центрированной эмиссией в широком диапазоне длин волн от 400 до 550 нм.



Фрагмент одномерной цепочки $\{[\text{YbL}(\text{DMSO})_5] \cdot 0,5\text{L}\}_n$

Работа выполнена при финансовой поддержке – Российский научный фонд, грант № 20-73-10115.

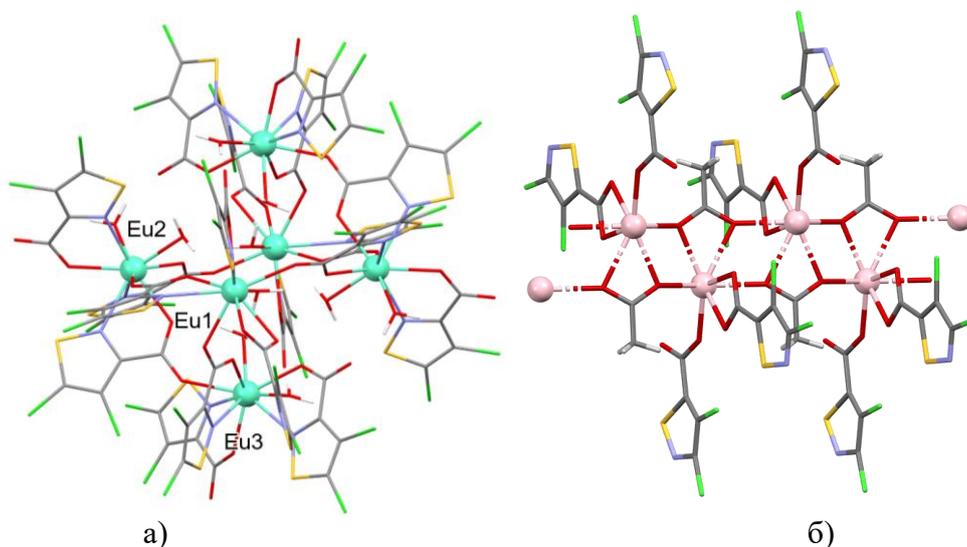
СТРОЕНИЕ И ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ РЗЭ НА ОСНОВЕ ДИХЛОРИЗОТИАЗОЛКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

К.С. Смирнова,¹ Е.А. Санженикова,¹ И.П. Поздняков,² Е.В. Лидер¹

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

² *Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН, г. Новосибирск, Россия
smirnova_ksenya96@mail.ru*

Дизайн координационных соединений лантанидов(III), проявляющих ярко выраженные люминесцентные свойства, остается актуальным направлением химии. Данная работа направлена на получение и исследование фотолюминесцентных свойств комплексов редкоземельных элементов (РЗЭ) на основе производных изотиазола: 4,5-дихлороизотиазол-3-карбоновой (L^1) и 3,4-дихлороизотиазол-5-карбоновой (L^2) кислот. Установлено, что в зависимости от мольного соотношения ацетата лантанида(III) и лиганда L^1 образуется гексаядерный комплекс $[Ln_6(L^1)_{18}(H_2O)_{10}]$ (см. рисунок) или полимерная цепочка $[Ln(L^1)_2(OAc)(H_2O)]_n$. Лиганд координируется бидентатно-мостиковым или хелатным способом, в координации участвуют атомы кислорода карбоксильной группы или атомы азота и кислорода. В случае с L^2 формируются полимерные цепочки с общей формулой $[Ln(L^2)_2(OAc)]_n$ (см. рисунок), где лиганд проявляет монодентатный или хелатный способы координации, при этом атом азота в координации не участвует. При исследовании фотолюминесцентных свойств установлено, что квантовый выход люминесценции в 2,5 раза больше для полимерного соединения тербия(III) по сравнению с гексаядерным, однако в случае комплексов европия(III) значительных изменений данного параметра не наблюдается. Времена жизни возбужденных состояний комплексов находятся в миллисекундном диапазоне.



Структура гексаядерного комплекса $[Ln_6(L^1)_{18}(H_2O)_{10}]$ (а) и полимерной цепочки $[Ln(L^2)_2(OAc)]_n$ (б)

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (Соглашение № 23-23-10028 от 20.04.2023 г.) и Правительства Новосибирской области РФ (Соглашение № p-65 от 03.04.2023 г.), проект № 23-23-10028.

КОМПЛЕКСЫ ЦИНКА(II) АЗОМЕТИНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ
2-(N-ТОЗИЛАМИНО)БЕНЗАЛЬДЕГИДА: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ, И
ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА

А.С. Бурлов¹, В.Г. Власенко², Ю.В. Кощенико¹, Б.В. Чальцев¹, Е.В. Коршунова¹,
В.А. Лазаренко³, Е.В. Брага⁴, А.Н. Гусев⁴

¹Научно-исследовательский институт физической и органической химии Южного
федерального университета, г. Ростов-на-Дону, Россия

²Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета,
г. Ростов-на-Дону, Россия

³Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»,
г. Москва, Россия

⁴Крымский федеральный университет им. В.И. Вернадского, г. Симферополь, Россия
anatoly.burlov@yandex.ru

С целью получения новых эффективных электролюминесцентных материалов синтезирован ряд замещенных N-[2-(фенилиминометил)фенил]-4-метилбензолсульфамидов и комплексов цинка(II) (**1** – **19**) на их основе (схема). Структура комплексов определена методами элементного анализа, ИК, ¹H ЯМР, рентгеновской спектроскопии поглощения и РСА (**2**, **3**, **5**, **6** – **11**, **14**, **15**, **19**).

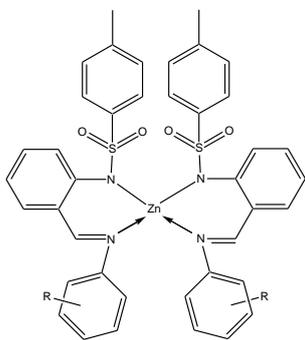


Схема. R = H (**1**), 4-OC₂H₅ (**2**), 4-OCH₃ (**3**), 4-CH₃ (**4**), 2-OCH₃ (**5**), циклогексил (**6**), циклогексиланилин (**7**), 3,4-(OCH₃)₂ (**8**), 4-C(CH₃)₃ (**9**), 4-Cl (**10**), 3,4-Cl₂ (**11**), 2-F (**12**), 4-F (**13**), 2,4-F₂ (**14**), 2,5-F₂ (**15**), 2,6-F₂ (**16**), 3,4-F₂ (**17**), 3,5-F₂ (**18**), 2,4,6-F₃ (**19**).

Рентгеноструктурный анализ монокристаллов комплексов **2**, **3**, **5**, **6** – **11**, **14**, **15**, **19** показал, что они образуют centrosymmetric молекулы с двумя лигандами. Во всех комплексах ионы цинка имеют двушпачное тетраэдрическое координационное окружение «4+2» четырьмя атомами N из тозиламинной и иминной групп лигандов, а также дополнительные слабые взаимодействия с двумя атомами O сульфогрупп. Фотолюминесцентные свойства лигандов и комплексов Zn (**1** – **19**) были исследованы в твердом состоянии и в растворе дихлорметана. В твердом состоянии исходные лиганды демонстрируют оранжево-красную люминесценцию в виде широкой полосы с максимумами при 586 – 598 нм, соответственно, которые относятся к π*-π переходам. При возбуждении длиной волны 380 – 400 нм комплексы Zn демонстрируют интенсивную фотолюминесценцию. Спектр эмиссии твердых образцов имеет вид широкой полосы с максимумами в диапазоне от 436 до 510 нм. Квантовые выходы комплексов лежат в интервале 18,5 – 44,5%.

На основе комплексов цинка изготовлены электролюминесцентные устройства OLED. Интенсивность электролюминесценции устройств достигала яркости от 1100 до 6300 кд/м² при 11 – 12 В и эффективности по току 11,1 – 19,7 кд/А. Полученные значения яркости и эффективности устройств сопоставимы или превышают характеристики для комплексов цинка с другими азометинными лигандами.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (Государственное задание в сфере научной деятельности 2023 г. № FENW-2023-0011).

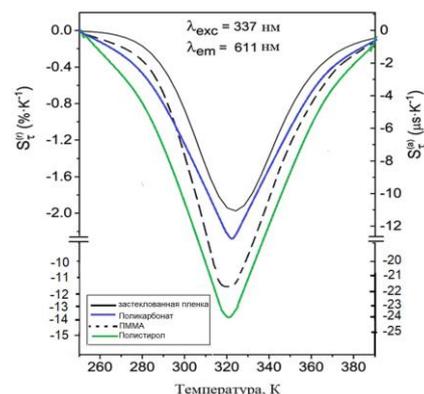
ФОТОСТАБИЛЬНЫЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СЕНСОРЫ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ОСНОВЕ АМОРФНЫХ КОМПЛЕКСОВ Ln(III)

А.А. Князев, Р.М. Зиятдинова, Ю.Г. Галяметдинов

Казанский национальный исследовательский технологический университет,
г. Казань, Россия
knjazev2001@mail.ru

В связи с растущей тенденцией к миниатюризации электронных и биологических устройств, в которых невозможно контактное измерение температуры с помощью обычного термометра, актуальной становится разработка бесконтактных термосенсоров с субмикронным пространственным разрешением. Наибольшую популярность представляют оптические сенсоры, основанные на зависимости люминесцентных свойств от температуры благодаря своей неинвазивности, быстрому отклику, высокому пространственному и временному разрешению. Значимую роль в термометрии играют соединения Ln(III) из-за их уникальных особенностей излучения (высокий квантовый выход, узкие полосы излучения, длительное время жизни, большой стоксов сдвиг и температурно-зависимая люминесценция). В свою очередь, анизометричные комплексы Ln(III) хорошо смешиваются с полимерами (ПММА, полистиролом, поликарбонатом и др.) вследствие подобия строения лигандной органической оболочки, что дополнительно повышает фотостабильность и эффективность люминесценции.

В работе предложены термочувствительные люминесцентные материалы, полученные путем допирования анизометричного комплекса Eu [1] (с содержанием 1 – 20%) в матрицу полимеров (поликарбонат, полистирол, ПММА) с последующим упариванием растворителя. Такие пленки обладают эффективной люминесценцией, характеризуются высоким светопропусканием во всем видимом диапазоне и, как показали длительные эксперименты, остаются прозрачными в течение месяцев. Изучено влияние температуры на время жизни люминесценции плёнок. Показано, что увеличение содержания комплекса Eu(III) в матрице ПММА до 15%, в ПС до 10%, в ПК до 8% приводит к повышению фотостабильности и увеличению чувствительности люминесценции к температуре. Установлено, что максимальное значение абсолютной чувствительности времени жизни люминесценции наблюдается для композитной пленки, включенной в матрицу ПС -24,54 мкс/К в диапазоне 298 – 353 К, что выше чувствительности индивидуального комплекса (см. рисунок). Плёнки являются термостабильными, выдерживают многократные циклы нагрева и охлаждения и могут быть использованы в качестве материалов люминесцентных термометров для измерения температуры в диапазоне 298 – 353 К.



Температурная чувствительность пленок комплекса Eu(III), допированного в различные матрицы

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект № 20-73-10091.

1. Knyazev, A. A., Ziyatdinova, R. M., Krupin, A. S., Galyametdinov, Y. G. // Journal of Alloys and Compounds. 2024., V. 996., 174793.

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ И МАТЕРИАЛОВ НА ИХ ОСНОВЕ

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ «ОТПЕЧАТКИ ПАЛЬЦЕВ» НА ОСНОВЕ КОМПОЗИТОВ АНИЗОМЕТРИЧНЫХ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЛАНТАНОИДОВ(III) И КВАНТОВЫХ ТОЧЕК

А.С. Крупин, Д.О. Сагдеев, Р.Р. Шамилов, А.А. Князев, Ю.Г. Галяметдинов

Казанский национальный исследовательский технологический университет,

г. Казань, Россия

krupin_91@mail.ru

Комплексы лантаноидов(III) и квантовые точки нашли широкое практическое применение в качестве люминесцентных маркеров. Четко определенные монохроматические полосы излучения люминесценции соединений лантанидов дают возможность создания «отпечатков пальцев» (или штриховых кодов). Полупроводниковые квантовые точки (КТ), обладают управляемыми в широких пределах размерно-оптическими свойствами. Благодаря заметной разнице во времени жизни люминесценции таких люминофоров при их смешении в маркере появляется возможность создания уникальных «отпечатков пальцев» с высокой степенью защиты, так как становится возможным отличить пики, принадлежащие разным соединениям.

В работе получены и исследованы люминесцентные смеси на основе анизометричного комплекса европия(III) [1] (см. рисунок 1) и гибридных КТ ZnSe/CdS/ZnS.

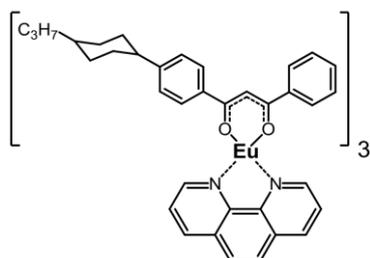


Рис. 1. Структура мезогенного комплекса европия(III)

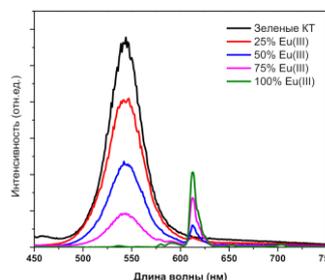


Рис. 2. Спектры люминесценции растворов композитов на основе комплекса Eu(III)/КТ

Анизометричные соединения лантаноидов благодаря особенностям строения обладают хорошей растворимостью в органических растворителях, отсутствием кристаллизации при выпадении из раствора и хорошо смешивались с квантовыми точками. При изменении содержания компонентов в смеси интенсивность их люминесценции меняется практически линейно (см. рисунок 2). Это подтверждает отсутствие химического взаимодействия между люминофорами. Варьируя соотношения компонентов, можно целенаправленно изменять цвет излучения смеси. Время жизни люминесценции комплекса Eu(III) в растворе составляло 492 мкс. При этом время жизни КТ было меньше на 2 порядка.

Таким образом люминесцентные маркеры на их основе дают высокую степень защиты, являются универсальными и могут быть использованы для маркировки различных видов поверхностей. В работе была изучена возможность маркировки бумажных носителей, полимеров, металлов и других поверхностей.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 20-73-10091).

1. Knyazev A.A., Krupin A.S., Galyametdinov Y.G. Photostable temperature sensitive luminescent materials based on polystyrene doped by an anisometric Europium (III) complex // Journal of Luminescence. 2023., V. 256., P. 119654.

RAFT COPOLYMERIZATION OF NNC-PINCER-ALKYNYL Pt(II) COMPLEXES WITH N-POLYVINYLPIRIDINE TO INVESTIGATE AGGREGATION INDUCED EMISSION EFFECTS(AIE)

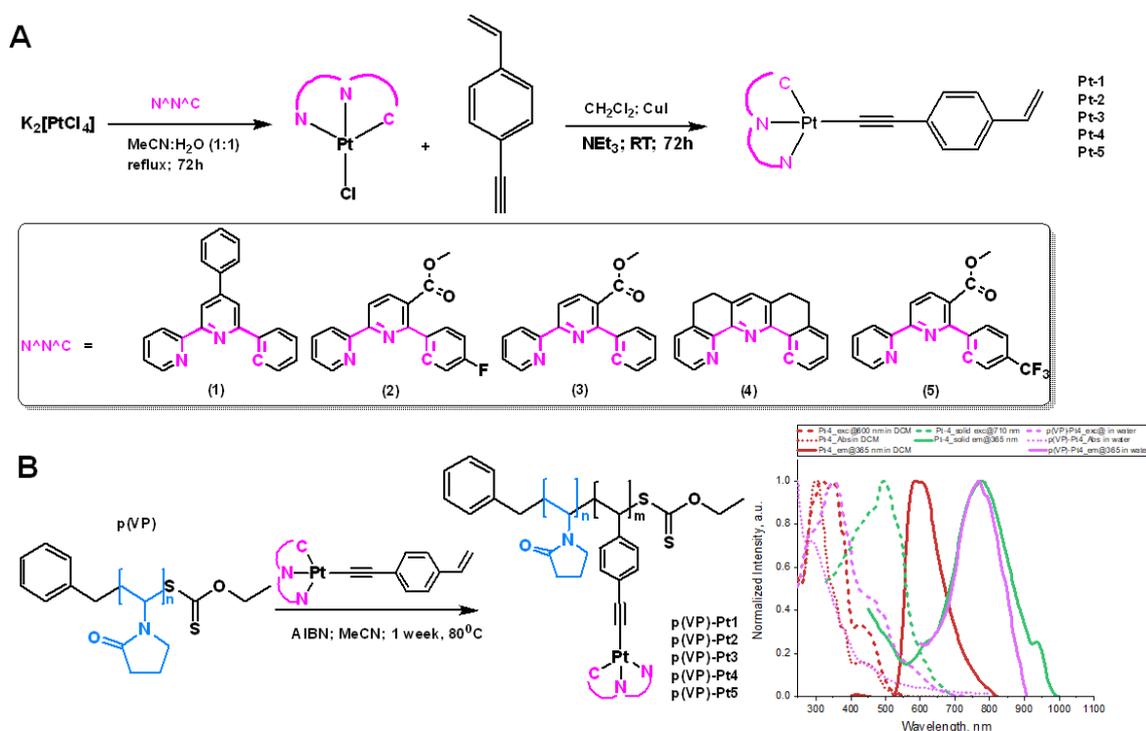
M. Samandarsangari, V. A. Baigildin, R. Shulepov, S. P. Tunik

Saint Petersburg State University, Saint Petersburg, Russian Federation

m.samandarsangari@spbu.ru, sir.vadim21-07@yandex.ru, st106289@student.spbu.ru,

sergey.tunik@spbu.ru

A series of phosphorescent platinum(II) complexes based on 6-phenyl-2,2'-bipyridine NNC-cyclometalating pincer ligands (**Pt1-Pt2**) and alkynyl-styrene have been synthesized and characterized by using mass-spectrometry and NMR spectroscopy (see figure A). The molecular structures of several of them have been determined by XRD crystallography. To investigate the AIE behavior of the Pt(II) chromophores we copolymerized them with the N-vinylpyrrolidone- Macro-RAFT agents that gives water-soluble block-copolymers **p(VP)-Pt1-Pt5** (see figure B). The photophysical properties of the obtained complexes in solution and in solid state have been thoroughly studied. It has been revealed that in solid state the complexes display strong red shift (ca. 150 nm) of emission bands compared to those found in solution due to the aggregation of chromophores. A similar photophysical effects were also observed for aqueous solutions of the block-copolymers where the individual chromophores were forced to form aggregates due to tight packing in the polymeric chain thus demonstrating an intramolecular AIE behavior.



The synthetic routes for complexes (A) and their copolymers (B)

This research was funded by the Russian Science Foundation, grant number 24-13-00084. This work was performed using the equipment of the Centers for Magnetic Resonance, for Optical and Laser Materials Research, for Chemical Analysis and Materials Research, Computing Centre and Cryogenic Centre of Research Park of St. Petersburg State University.

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ И МАТЕРИАЛОВ НА ИХ ОСНОВЕ

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЙ ТЕРМОМЕТР НА ОСНОВЕ ЛАНТАНОИДОВ: ОТ ОСНОВЫ К ПРОТОТИПУ

В.В. Уточникова

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, г. Москва, Россия
valentina@utochnikova.ru*

Около 30% всех измерений, проводимых человечеством, относятся к термометрии. Одним из наиболее важных, в основном для промышленности, является температурный диапазон 25 – 200 °С. Требования, предъявляемые промышленностью, часто включают искро-пожаробезопасность, что противоречит использованию наиболее распространенных термометров сопротивления и термопар. Это требует разработки термометра, где для измерения и передачи информации не требуется наличие источника электроэнергии в непосредственной близости от объекта.

Люминесцентная термометрия может служить идеальным решением этой проблемы: хотя для питания источника возбуждения и для обработки сигнала требуется электроэнергия, они могут быть значительно удалены от области измерения, если передача информации осуществляется по оптоволокну. Это также один из самых точных методов измерения температуры, который позволяет проводить непрерывные измерения в режиме реального времени и даже проводить картирование.

Одним из наиболее важных применений люминесцентной термометрии является измерение высоких температур, к которым относятся атомные станции и добыча нефти и газа. В качестве люминесцентных термометров при высоких температурах обычно рассматривают материалы на основе неорганических соединений лантанидов из-за высокой стабильности и узкополосного излучения при постоянных длинах волн. Однако очень низкая интенсивность люминесценции препятствует их практическому применению, а термическая стабильность ярко люминесцирующих координационных соединений обычно недостаточна.

Мы предложили использовать гетерометаллические лантанидные МОК (металл-органические каркасы), которые устойчивы до 400 – 600 °С и демонстрируют очень интенсивную люминесценцию. Фундаментальные исследования этих систем, включая математическое описание, позволили нам получить композитные материалы, способные работать при температуре до 400 °С как в видимом, так и в ИК-диапазонах. В результате был получен первый прототип люминесцентного термометра [1].

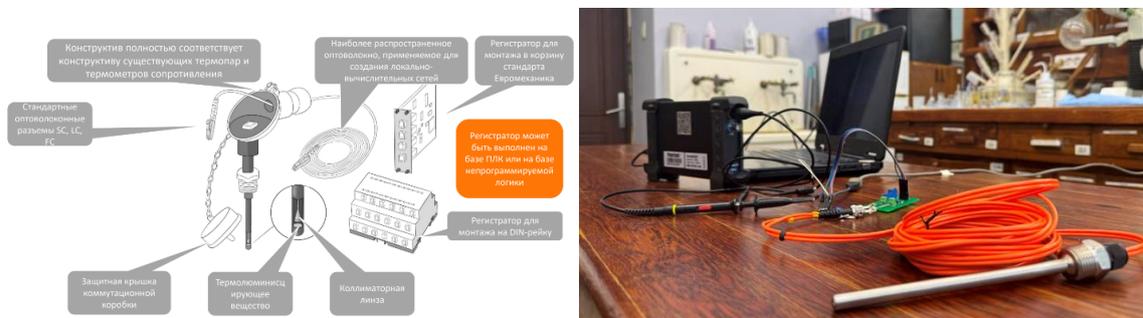


Схема (слева) и фотография (справа) первого прототипа промышленного люминесцентного термометра

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (20-73-10053).

1. В. Уточникова, А. Черняев, Заявка на патент RU 2024112822.

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ ТЕРМОМЕТРЫ НА ОСНОВЕ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ТЕРБИЯ И ЕВРОПИЯ*Л.О. Целых, В.Ю. Кожевникова, В.В. Уточникова**Московский государственный университет им. Ломоносова, г. Москва, Россия
tcelykhlo@my.msu.ru*

Температура, как наиболее часто измеряемый параметр во всех природных и инженерных системах, нуждается в точных и надежных методах измерения. В то же время большинство известных датчиков температуры неприменимы для измерения движущихся объектов или при ограниченном доступе к поверхности и на микроуровне. Бесконтактная люминесцентная термометрия представляет собой многообещающий подход, позволяющий получать точные данные о температуре в различных условиях. Этот метод обладает высокой чувствительностью, высоким тепловым и пространственным разрешением, быстрой реакцией на изменение температуры и высокой температурной чувствительностью, что делает его привлекательным для широкого спектра приложений в науке и технике.

Комплексы тербия и европия являются перспективными люминесцентными материалами благодаря своим узким полосам люминесценции, Стоксову сдвигу, длительным временам жизни и яркой люминесценции, а также возможности использования соотношения полос люминесценции ионов двух металлов в качестве отклика, что устраняет необходимость в дополнительной калибровке готового датчика.

В данном исследовании для создания люминесцентного термометра были выбраны гетерометаллические бензоаты тербия и европия, так как они обладают яркой люминесценцией, высокими квантовыми выходами и стабильностью при высоких температурах до 450 °С. Бензоаты $Tb_{1-x}Eu_x(bz)_3$ сохраняют свою способность к люминесценции до 400 °С, хотя с увеличением температуры интенсивность люминесценции уменьшается из-за температурного тушения. Однако, максимальная температурная чувствительность достигается при 400 °С и составляет 6 %/°С. Тем не менее, люминесцентные материалы на основе комплексов лантанидов, сенсорная реакция которых основана только на эффективности температурно-зависимой передачи энергии, имеют низкие значения температурной чувствительности.

Способом повышения чувствительности может стать введение дополнительного процесса, зависящего от температуры, который при этом происходит с разной эффективностью для Tb^{3+} и Eu^{3+} . Мы предположили, что, поскольку координированные к лантанидам молекулы воды гасят люминесценцию Tb^{3+} и Eu^{3+} с разной эффективностью, дегидратация при нагревании существенно повлияет на спектр люминесценции. Для проверки этой гипотезы были использованы гидратированные бензоаты $Tb_{1-x}Eu_x(bz)_3(H_2O)_2$, которые обладают температурной чувствительностью в диапазоне 25 – 400 °С. При этом максимальная температурная чувствительность наблюдается именно при дегидратации (50 – 100 °С). За счёт гидрофобных свойств лиганда дегидратация происходит необратимо и порошки $Tb_{1-x}Eu_x(bz)_3(H_2O)_2$ можно использовать в качестве сенсора на перегрев более 80 °С в процессах, где невозможен контроль температуры в реальном времени.

Водная суспензия $Tb_{0,97}Eu_{0,03}(bz)_3(H_2O)_2$ достигла максимальной температурной чувствительности 55%/°С при 65 °С, что является максимальным значением для люминесцентных термометров. При этом чувствительность обусловлена процессами отщепления и присоединения молекул воды, которые происходят в различных температурных диапазонах при нагревании и охлаждении суспензии.

Работа выполнена при поддержке РФФ (проект № 20-73-10053).

ВЛИЯНИЕ АГГРЕГАЦИИ НА ВАПОХРОМНЫЕ СВОЙСТВА ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ
МАТЕРИАЛОВ С BODIPY

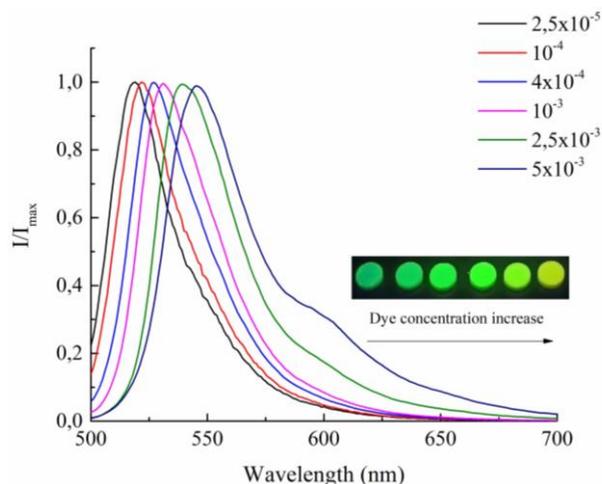
А.В. Бобров¹, Н.В. Молева¹, Ю.С. Марфин²

¹Ивановский государственный химико-технологический университет,
г. Иваново, Россия

²Тихоокеанский государственный университет, г. Хабаровск, Россия
bobrovalexanderv@gmail.com

Бор-дипириновые люминофоры (**Boron-dipyrrins** или **BODIPY**) являются одними из наиболее часто исследуемых люминофоров в области флуоресцентных сенсоров и меток из-за высоких фотостабильности, большого отклика и квантового выхода. Однако возможности практического применения BODIPY в области аналитической химии и оптических устройств ограничены устойчивостью красителя к опасным факторам окружения, да и использование чистых красителей или же их растворов не всегда удобно с технологической точки зрения. Одним из способов решения данной проблемы является иммобилизация молекул-сенсоров в состав матриц-носителей, которые упростят их применение и повысят их стабильность к агрессивным факторам окружения. Следует отметить, что агрегация люминофора, будет одним из эффектов который может повлиять на сенсорные свойства конечного материала, в следствии концентрационных изменений в спектрах и возможного образования эксимеров.

В данной работе описывается получение материалов с 2-мя BODIPY, отличающихся природой мезо-заместителя. В качестве матрицы была выбрана этилцеллюлоза, на которой иммобилизовался краситель с разной концентрацией. Полученные материалы с BODIPY исследовались на наличие и чувствительность их сенсорных откликов к парам различных легколетучих веществ.



Влияние концентрации на флуоресцентные свойства материалов из этилцеллюлозы

В ходе работы получены целлюлозные гибридные материалы с иммобилизованными в них BODIPY и определено влияние паров летучих растворителей на изменение их люминесцентных свойств. Доказана возможность использования гибридных материалов с BODIPY люминофором в качестве сенсора на наличие паров ацетона и бензола. Показано влияние концентрации мезо-финил BODIPY на сенсорный отклик материала.

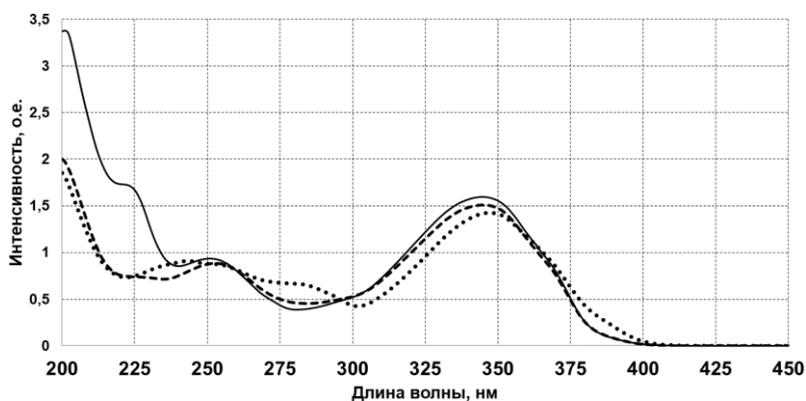
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 22-73-10167).

ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АДДУКТОВ КОМПЛЕКСОВ $Yb(DbM)_3$ С ЛИГАНДАМИ $Dipy$, $DPhGu$ И $TPPO$

А.В. Шурыгин, Д.А. Ривас, В.В. Короченцев
 Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток, Россия
 shurygin.av@dvfu.ru

Соединения на основе ионов лантаноидов (Ln) являются перспективными материалами для разработки люминесцентных ламп, оптических сенсоров, солнечных ячеек, дисплеев, применяя в датчиках обнаружения низкого содержания воды в этаноле, в полноцветных перестраиваемых люминесцентных лиотропных жидких кристаллах. Комплексы лантаноидов с органическими лигандами обладают большим временем жизни люминесценции и имеют характерные узкие полосы излучения в широком диапазоне длин волн. В зависимости от иона лантаноида и лигандного окружения, характеристики веществ могут изменяться [1].

В качестве дополнительных лигандов для трис-хелатных комплексов лантаноидов выступают многие нейтральные молекулы, которые определяют области поглощения и эффективность люминесценции. В данном исследовании синтезированы и изучены аддукты комплексов трис-добензоилметаната $Yb(III)$ ($Yb(DbM)_3$) с молекулами 2,2-дипиридил ($Dipy$), дифенилгуанидин ($DPhGu$) и $TPPO$ (трифенилфосфиноксид), оптические спектры поглощения приведены на рисунке.



Оптические спектры поглощения аддуктов $Yb(DbM)_3(Dipy)_2$ – линия точками, $Yb(DbM)_3(DPhGu)_2$ – линия пунктиром, $Yb(DbM)_3(TPPO)_2$ – сплошная линия

Для исследуемых аддуктов характерной особенностью является поглощение света в УФ-области и люминесценция иона иттербия в ИК-области 800 – 1200 нм. Для синтезируемых соединений был проведен полный цикл экспериментальных исследований, включая XANES/EXAFS и XRD на источниках синхротронного излучения на станции «СТМ» ККНИ НИЦ «Курчатовский институт». Экспериментальные данные XANES/EXAFS с высокой точностью описываются полученной методами ТФП теоретической моделью.

Работа выполнена при поддержке государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № FZNS-2024-0013).

1. Shurygin A.V., Vovna V.I., Korochentsev V.V., Mirochnik A.G., Kalinovskaya I.V., Sergienko V.I. Optical properties and electronic structure of $Eu(III)$ complexes with HMPA and TPPO // Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2021., V. 250., 119397

**СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ
ИОНОВ АЛЮМИНИЯ И ГАЛЛИЯ С
ИММОБИЛИЗОВАННЫМИ РЕАГЕНТАМИ**

Х.Ш.Бобожонов¹, З.А.Сманова², Х.У.Усманова³

¹Управление координации специальных операций МВД Республики Узбекистан,
г. Ташкент, Узбекистан

²Национальный университет Узбекистана им. Мирзо Улугбека,
г. Ташкент, Узбекистан

³Университет общественной безопасности Республики Узбекистан,
г. Ташкент, Узбекистан
world.0707@mail.ru

Для улучшения аналитических характеристик люминесцентных реагентов успешно применяется метод иммобилизации на твердые матрицы, специфическое действие которых оказывает положительное влияние на химико-аналитические характеристики органических реагентов и их комплексных соединений с ионами металлов [1, 2]. Исследована возможность и оптимизированы условия иммобилизации эриохром красного В и морина на сорбентах различного типа. Результаты проведенных исследований по определению констант ионизации исследуемых реагентов свидетельствуют о том, что электронодонорные свойства реагентов увеличиваются на 2,69 – 4,1 порядка по сравнению с основным, а в возбужденно-иммобилизованном состоянии на 0,74 – 1,5 порядка по сравнению с возбужденным. Этот факт свидетельствует о том, что в процессе иммобилизации органических реагентов, как и при фотовозбуждении, происходит перераспределение электронной плотности в молекуле люминофора. Изменение кислотно-основных свойств иммобилизованных реагентов в возбужденном состоянии, изменение жесткости молекул, пространственных факторов обуславливает особенность хелатообразования реагентов в возбужденном иммобилизованном состоянии. Установлены основные спектрально-люминесцентные и химико-аналитические характеристики образования люминесцирующих комплексов исследуемых реагентов с ионами алюминия, галлия в иммобилизованном состоянии. В результате анализа спектрально-люминесцентных характеристик исследуемых комплексных соединений, отмечено возрастание интенсивности люминесценции комплексов, а также изменение спектральных характеристик поглощения и люминесценции комплексных соединений относительно иммобилизованных реагентов, что дает основание заключить, что комплексообразование сопровождается значительной перестройкой функционально-аналитического ядра молекулы флуорофора за счет закрепления реагента на твердом носителе, что приводит к увеличению жесткости молекулы реагента и изменениям в электронной структуре молекулы реагента. Это подтверждается увеличением квантового выхода комплексных соединений с иммобилизованным реагентом по сравнению с комплексами в растворе. С этим связано снижение предела обнаружения исследуемых металлов с использованием предлагаемых новых аналитических систем.

1. Запорожец О.А., Гавер О.М., Сухан В.В.. Иммобилизация аналитических реагентов на поверхности носителей. // Усп. хим. 1997., Т.66., № 7., С. 702 – 712.

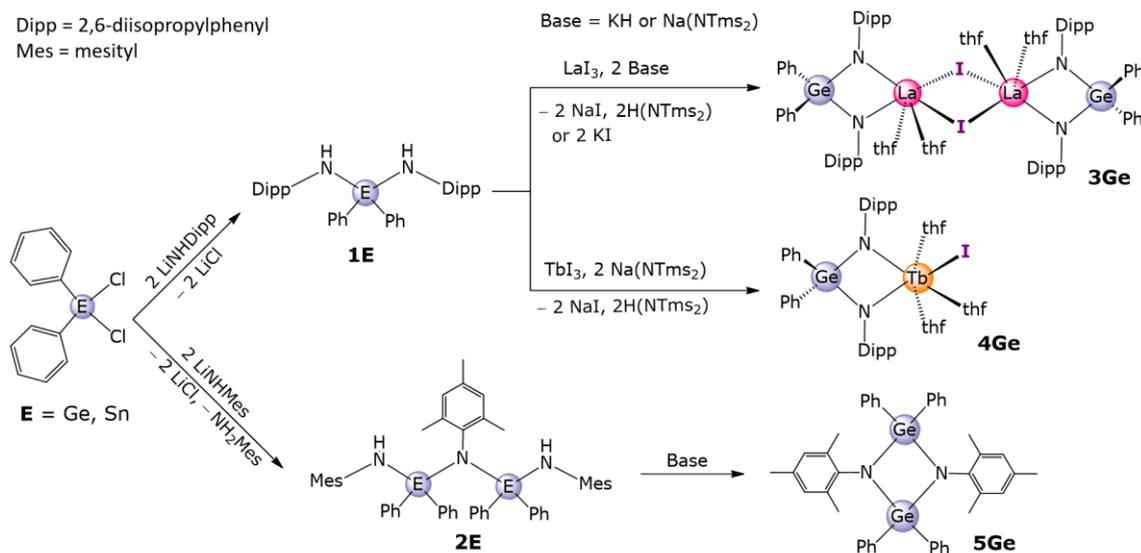
2. Бобожонов Х.Ш., Усманова Х.У., Сманова З.А. Влияние иммобилизации на химико-аналитические свойства оксиазореагентов и гидроксидантрахинонов. // ЎзМУ хабарлари. 2020., № 3/1., С.179 – 182.

DIAMINES BASED ON LINKERS OF HEAVY XIV GROUP ELEMENTS (Ge, Sn)
AS A NEW CLASS OF LIGANDSO.A. Mironova¹, E.P. Latushko², A.G. Demkin¹, T.S. Sukhikh¹, S.N. Konchenko¹¹Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry SB RAS, Novosibirsk, Russian Federation²Novosibirsk State University, Novosibirsk, Russia

enigman1994@gmail.com

A prominent feature of lanthanide metalloorganic chemistry is a broad variety of ligands used, both functional group-bearing and auxiliary ligands providing stabilization of highly reactive groups. After a long reign of cyclopentadienyls, N-donor ligands, primarily amidinates and guanidates, gained attention as an alternative that goes toe-to-toe with them and easily adapts to suit demands. They have spread widely in the field and found applications in homogeneous catalysis, C–F bond and small molecule activation, preparation of precursors for ALD and MOCVD process, *etc.*

In recent years, the development of N-donor ligands made a step further towards design of heteroallyl systems based on the linkers of XIV and XV group heavy elements. Despite silanedi-amides and phosphanedi-amides showing promising luminescent and catalytic properties, going down in the group remains a non-trivial task. In the current research, we developed methods of synthesis of germanedi-amines and stannanedi-amines and studied their applicability as dianionic ligands for lanthanide chemistry. Ph₂Ge(HNDipp)₂ revealed behavior similar to the analogous silanedi-amine and was introduced in the complexes of La and Tb. Unfortunately, Ph₂Sn(HNDipp)₂ is more delicate and can't be deprotonated without decomposition or transamination. In contrast, Mes-substituted diamines belong to another type, (Ph₂E)₂(NMes)(HNMes)₂. Under the action of strong bases, germanedi-amine transforms into a cycle {Ph₂Ge(NMes)₂}₂. Germane- and stannanedi-amines exhibit bright emission in the UV region, with the luminescence intensity and quantum yield exceeding those of similar silanedi-amines. Germanedi-amide {Ph₂Ge(NDipp)₂}²⁻ exhibits yellow luminescence in the complex of La and can serve as an antenna ligand for the Tb³⁺ cation.



General scheme of the syntheses

The research was supported by the Russian Science Foundation (project no. 21–13–00287). The authors acknowledge the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (№. 121031700313-8 and No. 121031700321-3).

**ВЛИЯНИЕ TeO_2 НА ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА
ФТОРЦИРКОНАТНЫХ СТЕКОЛ, ДОПИРОВАННЫХ Er^{3+} И $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$**

*И.Г. Масленникова, В.К. Гончарук, А.Г. Мирочник
Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток, Россия
masl@ich.dvo.ru*

Фторцирконатные стекла являются потенциальными прекурсорами стеклокерамики и материалов для современной фотоники [1]. С целью получения активированных стекол с новыми свойствами, а также в продолжение серии работ [2, 3] исследовано влияние диоксида теллура и легирования фторидами РЗЭ (ErF_3 , YbF_3) на свойства фтороцирконатных систем.

Синтезированы и исследованы свойства стекол состава $55\text{ZrF}_4-(44,5-x)\text{BaF}_2-x\text{TeO}_2-0,5\text{ErF}_3$ ($x = 1 - 40$ мол.%) и $55\text{ZrF}_4-(25-x-y)\text{BaF}_2-20\text{TeO}_2-x\text{ErF}_3-y\text{YbF}_3$ ($x = 0 - 2$; $y=0-6$ мол.%). Введение до 15 мол.% диоксида теллура повышает температуру стеклования (T_g) и устойчивость стекол к кристаллизации (ΔT). При большей концентрации допанта наблюдается незначительное уменьшение значений T_g и (ΔT). Добавки до 10 мол.% диоксида теллура уменьшают интенсивность характерных для Er^{3+} переходов $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ и $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ в видимой области спектра. При дальнейшем введении диоксида теллура отмечается рост интенсивности люминесценции, что, возможно, связано с образованием новых группировок в стекле и изменением ближайшего окружения эрбия. Повышение концентрации фторида эрбия от 0,3 до 2,0 мол.% вызывает концентрационное тушение. Максимальная интенсивность люминесценции отмечена для концентрации 0,5 мол.% ErF_3 . Введение в систему YbF_3 уменьшает интенсивность переходов в видимой области спектра, при этом в ближней ИК-области наблюдается уширение и увеличение интенсивности полос.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФГБУН Института химии ДВО РАН (тема № FWFN(0205)-2023-0003).

1. Савикин А.П., Егоров А.С., Будруев А.В., Гришин И.А. Преобразование двухмикронного излучения в видимый свет с помощью стекла и керамики на основе ZBLAN: Ho^{3+} и ZBLAN: $\text{Ho}^{3+} + \text{Yb}^{3+}$ // Физ. хим. стекла. 2016., Т. 42, № 5., С. 627–635.

2. Maslennikova I.G., Kavun V.Y., Slobodyuk A.B., Mirochnik A.G., Silant'ev V.E., Goncharuk V.K. Influence of NaPO_3 on glass formation and properties of ZrF_4 -based glasses and glass ceramics doped with Er^{3+} or Nd^{3+} ions // Ind. J. Phys. 2024., V. 98(2), P. 531–541.

3. Goncharuk V.K., Kavun V.Ya., Slobodyuk A.B., Silant'ev V.E., Mamaev A.Yu., Mirochnik A.G, Maslennikova I.G. Crystallization and luminescence properties of Eu^{3+} -doped $\text{ZrF}_4\text{-BaF}_2\text{-NaPO}_3$ glass and glass ceramics // J. Non-Cryst. Solids. 2018., V. 480., P. 61–69.

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ГЕТЕРОЛИГАНДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЕВРОПИЯ(III)
НА ОСНОВЕ ПАЛЬМИТИНОВОЙ, СТЕАРИНОВОЙ КИСЛОТ
И ДОПОЛНИТЕЛЬНЫХ ХЕЛАТОБРАЗУЮЩИХ ЛИГАНДОВ

Е.А. Сарнит^{1,2}, Е.Д. Мельникова^{1,2}, М.С. Насонова^{1,2}

¹Крымский федеральный университет им. В.И. Вернадского, г. Симферополь, Россия

²Институт биохимических технологий, экологии и фармации, г. Симферополь, Россия
easarnit@mail.ru

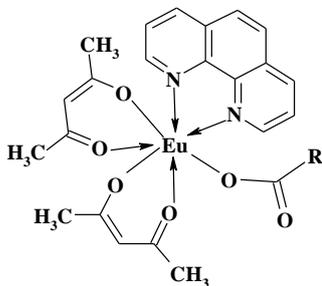
Синтезированы и исследованы гетеролигандные комплексы европия(III) состава $[\text{Eu}(\text{L})(\text{Acac})_2(\text{Phen})]$, HL – пальмитиновая или стеариновая кислоты, HAcac – пентандион-2,4, Phen – 1,10-фенантролин. Синтез соединений выполнен в два этапа: по схеме 1 синтезирован промежуточный комплекс состава $[\text{Eu}(\text{Acac})_3(\text{Phen})]$ (1) (при использовании гексагидрата нитрата европия (III) выход комплекса составляет 86%; использование кристаллогидрата ацетата европия снижает выход до 56%).

Синтез итогового комплекса выполнен в хлороформе по схеме 2 (выход – 92%):

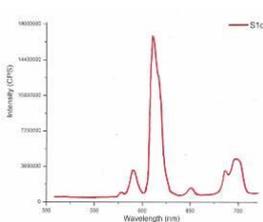


По данным элементного, термогравиметрического анализов и ИК-спектроскопии: $[\text{Eu}(\text{L}^1)(\text{Acac})_2(\text{Phen})]$ (2) (HL¹ – пальмитиновая кислота) – найдено, %: С – 58,06; Н – 6,75; N – 3,54. Для C₃₈H₅₃EuN₂O₆ вычислено, %: С – 58,09; Н – 6,76; N – 3,57. ИК-спектр ($\bar{\nu}_{\text{max}}$, см⁻¹): $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ – 1587; $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ – 1300, $\Delta\nu$ – 287; от остатка ацетилацетона: $\nu(\text{C}=\text{O})$ – 1656; $\nu(\text{C}-\text{O}^-)$ – 1031; от 1,10-фенантролина: $\nu(\text{C}_{\text{ар}}-\text{N})$ – 1422. $[\text{Eu}(\text{L}^2)(\text{Acac})_2(\text{Phen})]$ (3) (HL² – стеариновая кислота) – найдено, %: С – 59,02; Н – 6,90; N – 3,42. Для C₄₀H₅₇EuN₂O₆ вычислено, %: С – 59,04; Н – 6,92; N – 3,45. ИК-спектр ($\bar{\nu}_{\text{max}}$, см⁻¹): $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ – 1588; $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ – 1303, $\Delta\nu$ – 285; $\nu(\text{C}=\text{O})$ – 1650; $\nu(\text{C}-\text{O})$ – 1018; $\nu(\text{C}_{\text{ар}}-\text{N})$ – 1419. По данным ТГА комплексы (2) и (3) устойчивы до 100 °С.

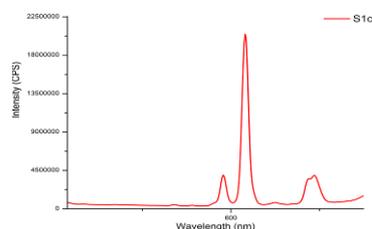
В спектрах люминесценции твёрдых образцов комплексов $[\text{Eu}(\text{L})(\text{Acac})_2(\text{Phen})]$ (2) и (3) (см. рисунок) – максимумы при 590, 612 (максимальная интенсивность), 688 и 700 нм [1]. При увеличении длины углеводородного радикала карбоксилат-аниона от пальмитиновой до стеариновой наблюдается уменьшение квантового выхода люминесценции ($Q_Y(2) = 4,2$ и $Q_Y(3) 3,7\%$ соответственно); все комплексы дают характерное для катиона Eu^{3+} свечение в красно-оранжевой области спектра.



R – C₁₅H₃₁ (2), R – C₁₇H₃₅ (3)



Спектр
люминесценции (2)



Спектр
люминесценции (3)

1. Топилова З.М., Мешкова С.Б., Большой Д.В. и др. // Журнал неорганической химии. 2011., Т. 42., № 1., С. 99 – 105.

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ И МАТЕРИАЛОВ НА ИХ ОСНОВЕ

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ И ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ НОВЫХ АЛКИЛОКСИБЕНЗОАТОВ ЛАНТАНОИДОВ

А.И. Офлиди, М.А.Назаренко

*Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия
oflidi@mail.ru*

Электрохимический анодный синтез является эффективным методом получения координационных соединений, в частности комплексов лантаноидов с алкилоксибензойными кислотами, обладающих эффективной люминесценцией. Отдельное внимание уделено исследованию разнолигандных комплексов лантаноидов с алкилоксибензойными кислотами и 1,10-фенантролином (Phen).

Синтез координационных соединений тербия(III) и гадолиния(III) с различными ди- и триалкоксибензойными кислотами и 1,10-фенантролином осуществляли в ацетонитрильных растворах лигандов по методике растворяемого анода в двухэлектродной ячейке.

Комплексы тербия(III) интенсивно люминесцируют при комнатной температуре, при этом отсутствует фосфоресценция органического лиганда, что может говорить о хорошем перераспределении энергии на ион Tb^{3+} . Для всех смешаннолигандных комплексов наблюдается одна и та же закономерность: при введении дополнительного лиганда время жизни уменьшается по сравнению с однороднолигандным соединением. Данное свойство объясняется появлением дополнительной антенны, с которой происходит перенос энергии, вследствие чего ион РЗЭ испускает значение, меньшее по сравнению с однороднолигандным комплексом.

В большинстве случаев разнолигандные комплексные соединения тербия(III) с алкилоксибензойными кислотами и 1,10-фенантролином обладает более интенсивной люминесценцией, превосходящей таковую для соответствующих однороднолигандных комплексов. Данные смешаннолигандные комплексы тербия(III) являются перспективными материалами, обладающим эффективной люминесценцией, хорошей растворимостью в хлороформе и термостабильностью.

Также в ходе выполнения исследований было обнаружено, что что триметоксибензойные кислоты образуют смешаннолигандные комплексы тербия(III) с общей формулой TbL_3Phen , в отличие от диметокси- и диэтоксibenзойных кислот: для них наблюдается образование димерных структур.

«ВКЛЮЧАЮЩИЕСЯ» ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИИ ДОПИРОВАННЫЕ ХЕЛАТАМИ ЕВРОПИЯ(III)

Н.В. Петроченкова^{1,2}, А.Г. Мирочник¹

¹Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток, Россия

²Морской государственный университет им. адм. Г.И. Невельского,

г. Владивосток, Россия

nvpetrochenkova@mail.ru

Потребность в сенсорах, контролирующих наличие экологически вредных паров летучих органических соединений, диктуется необходимостью постоянного мониторинга окружающей среды. В настоящее время проводятся интенсивные исследования в области разработки полифункциональных материалов, обладающих оптическими хемосенсорными свойствами. Одним из перспективных классов соединений для получения оптических хемосенсоров являются лантанидсодержащие комплексные соединения, обладающие люминесцентными свойствами. Особый интерес представляют лантанидсодержащие сенсоры, люминесценция которых «включается» при связывании аналита за счет внутри- и межмолекулярных процессов переноса энергии (оптические хемосенсоры) [1, 2].

Изучено влияние паров аммиака и ряда аминов (метил-, диметиламин, триэтиламин, трибутиламин) на хемосенсорные свойства полимерных композиций на основе полиметилметакрилата (ПММА), полистирола (ПСт) и полиэтилена (ПЭ), допированных карбоксилатодибензоилметанатами Eu(III) состава $\text{Eu}(\text{Dbm})_2\text{Acid}\cdot n\text{H}_2\text{O}$, где Dbm – дибензоилметанат-ион, Acid – анион карбоновой кислоты [2]. При действии паров аналита на полимерные композиции наблюдается существенное увеличение интенсивности люминесценции Eu(III). После удаления паров аналита первоначальная люминесценция Eu(III) восстанавливается. Выявлена оптимальная для оптического отклика концентрация люминофора в полимерной матрице (6 мас.%). Установлена высокая стабильность люминесцентного отклика во времени в комплексах. Исследование хемосенсорного оптического отклика на пары аммиака и аминов карбоксилатодибензоилметанатов европия в ПЭ также показало высокую чувствительность сенсоров. Комплексы на основе ПЭ сохраняют высокую интенсивность люминесценции, даже после длительной выдержки на открытом воздухе.

Механизм люминесцентного отклика выявлен методами стационарной, времяразрешенной спектроскопии и квантовохимического моделирования: взаимодействие аналита (аммиак, амины) с хемосенсором приводит к изменению способа координации карбоксилат-ионов от тридентатно-мостиково-циклической к бидентатно-мостиковой и уменьшению эффективности кросс-релаксации лантанидных ионов [2]. Полученные полимерные хемосенсорные композиции с эффектом «включения» люминесценции при воздействии аналита перспективны для мониторинга окружающей среды, анализа качества пищевых продуктов, персонализированной медицины

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, номер проекта 23-23-00461

1. Мирочник А., Петроченкова Н. Патент РФ 2734499. Опубликовано 19.10.2020 г., бюл. N 29.

2. Petrochenkova N.V., Mirochnik A.G., Emelina T.B., Ionov D.S. “Turn-on” Eu(III) chemosensory polymer materials for ammonia and amines detection: Experimental and molecular modeling study // Optical Materials. 2024., V.151., 115272.

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ И МАТЕРИАЛОВ НА ИХ ОСНОВЕ

СИНТЕЗ, ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ГАЛЛАТОВ ЛАНТАНОИДОВ

*В.А. Новоженев, Н.Е. Стручева, И.А. Шмаков, В.П. Смагин
Алтайский государственный университет, г. Барнаул, Россия
smaginV@yandex.ru*

Сложные оксидные системы со структурой граната и перовскита успешно применяются в качестве оптических матриц для ионов лантаноидов. В последние десятилетия ассортимент таких систем значительно увеличился. В меньшей степени описан синтез и изучены свойства галлатов металлов. Активирование галлатов металлов ионами лантаноидов создает перспективы получения многофункциональных оптических систем. Их оптические, электрические и магнитные свойства могут найти применение во многих технических устройствах. Галлаты металлов получают многостадийным высокотемпературным синтезом при температурах больше 1200 °С [1]. В процессе синтеза применяются неоднократный размол и механическая активация реагентов и промежуточных продуктов. Высокотемпературная стадия синтеза осложнена летучестью соединений галлия и, как следствие, нестехиометрией продуктов по галлию. При применении органических растворителей возникают проблемы, связанные с ограниченной растворимостью исходных соединений, более сложными процессами сольватации и комплексообразования, учет которых необходим при разработке неводных технологий, удаления органики из состава целевых продуктов.

Целью проводимого исследования является установление взаимосвязей условий синтеза, структурных характеристик, электрических и оптических свойств и разработка менее трудоемкого предсказуемого синтеза галлатов лантаноидов, а также определение условий их активирования люминесцирующими ионами лантаноидов.

Синтез проводится в две стадии, аналогично [2]. В качестве исходных применяются оксиды или нитраты галлия и лантаноидов (Gd, Dy, Sm, Eu и Y). Методом соосаждения из азотнокислых растворов при комнатной температуре получают сложные системы на основе гидратированных оксидов галлия и лантаноидов. После высушивания при температурах до 130 °С, продукты подвергаются отжигу при температурах до 900 °С. Температура и время отжига зависят от состава системы и соотношения оксидов галлия и лантаноида, определяющих фазовый состав и ожидаемую структуру целевых продуктов. Оксид или нитрат люминесцирующего активатора вводится в исходную реакционную смесь в количестве до 10 ат.% от содержания катиона матрицы. Получены продукты со структурой перовскита и граната. Показана полупроводниковая природа соединений. Активаторный ион замещает в кристаллической решетке продукта катион матрицы. В случае двух люминесцирующих ионов лантаноидов (Sm, Dy, Eu), в спектре наблюдаются полосы люминесценции обоих ионов. Возбуждение люминесценции происходит в результате собственного поглощения ионов лантаноидов, сенсбилизационного переноса энергии кислородной матрицы на возбужденные уровни лантаноидов, а также передачи энергии между уровнями ионов лантаноидов.

1. Liu X. et al. Synthesis and Luminescent Properties of $\text{Lu}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{RE}^{3+}$ Nanocrystalline Phosphors via Sol-Gel Process // J. Electrochem. Soc. 2008., V. 155., № 3., P. 21–27.

2. Способ получения галлатов неодима NdGaO_3 , $\text{Nd}_5\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ и $\text{Nd}_4\text{Ga}_2\text{O}_9$. Пат. РФ 2019126486., 21.05.2021.

**ВЛИЯНИЕ ИСКАЖЕНИЙ КООРДИНАЦИОННОГО ОКРУЖЕНИЯ Eu^{3+}
В КАРБОКСИЛАТАХ ЕВРОПИЯ НА ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЮ: АНАЛИЗ
ПАРАМЕТРОВ ДЖАДДА-ОФЕЛЬТА**

В.Д. Савченко, К.П. Журавлев, В.И. Царюк

*Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН,
г. Фрязино, Россия
vtsaryuk@mail.ru*

В последнее время вырос интерес исследователей к расчётам параметров Джадда-Офельта (J-O) Ω_λ , описывающих интенсивности f-f переходов в спектрах соединений лантанидов и, прежде всего, соединений европия. Это обусловлено активной разработкой программного обеспечения для получения спектроскопических характеристик [1]. Анализ комплекса вычисленных данных позволяет оценивать заряды, поляризуемость атомов ближайшего окружения иона Ln^{3+} , ковалентность связей «лиганд-металл», асимметрию кристаллического поля. Два механизма, вынужденный электрический дипольный механизм (FED) и механизм динамической связи (DC), отвечают за интенсивности f-f переходов ионов Ln^{3+} в нецентросимметричных системах.

Связь параметров интенсивности J-O и других спектроскопических характеристик с особенностями строения соединений европия удобно изучать на примерах рядов родственных соединений с одинаковым строением ближайшего окружения иона Eu^{3+} , но различной степенью его искажений.

Экспериментальные и теоретические параметры Ω_λ , скорости излучательных A_{rad} и безызлучательных A_{nrad} процессов и квантовая эффективность люминесценции вычислены для серии димерных ароматических и алифатических карбоксилатов $[\text{Eu}_2(\text{RCOO})_6\text{L}_2]$ (L – 1,10-фенантролин или 2,2'-бипиридин). Для вычислений использовалась программа LUMPAC [2]. Проанализировано поведение перечисленных характеристик в ряду карбоксилатов с постепенно меняющимися искажениями координационного окружения Eu^{3+} , которые обусловлены, главным образом, изменениями длин связей мостиково-циклических карбоксильных групп с ионом Eu^{3+} .

Продемонстрирована корреляция между изменениями величин параметра Ω_2 , скорости A_{rad} и искажениями координационного полиэдра Eu. Более высокие величины Ω_2 в группе ароматических карбоксилатов объясняются более поляризованным асимметричным окружением иона Eu^{3+} , что связано с влиянием объёмных лигандов RCOO^- . Квантовая эффективность люминесценции, которая зависит от соотношения скоростей A_{rad} и A_{nrad} , варьируется в пределах 52 – 74% для исследуемых соединений. Многофононная релаксация является единственным безызлучательным процессом, дающим вклад в скорость A_{nrad} в димерах карбоксилатов европия [3]. Показано, что интенсивность f-f переходов иона Eu^{3+} в исследуемых карбоксилатах определяется преимущественно механизмом динамической связи. Вклад этого механизма в параметры Ω_2 and Ω_4 близок к 100%, его вклад в параметр Ω_6 меньше, 85 – 90%.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания ИРЭ РАН.

1. R.T. Moura Jr., A.N.C. Neto, E.C. Aguiar et al., Opt. Mater.: X, 2021., V.11., P. 100080.
2. J.D.L. Dutra, T.D. Bispo, R.O. Freire, J. Comput. Chem. 2014., V.35., P. 772.
3. V.I. Tsaryuk, K.P. Zhuravlev, A.V. Vologzhanina et al., J. Photochem. Photobiolog. A: Chem. 2010., V. 211., P.7.

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ И
МАТЕРИАЛОВ НА ИХ ОСНОВЕ

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ
ЕВРОПИЯ(III) И ТЕРБИЯ(III) С НЕКОТОРЫМИ N-ЗАМЕЩЕННЫМИ
ФТАЛАМОВЫМИ КИСЛОТАМИ

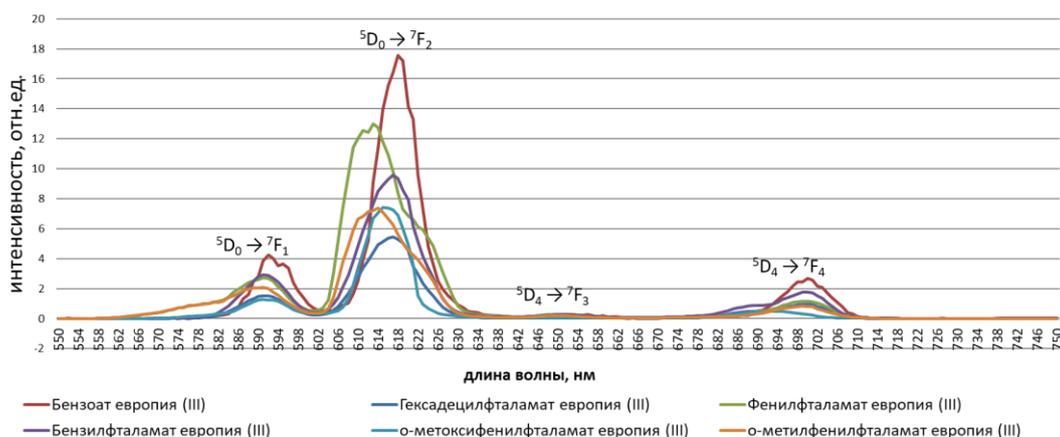
А.В. Чернышова, А.А. Николаев, Н.Н. Буков

Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия

Chernyshova_anna_chem@mail.ru

Нами были синтезированы комплексные соединения европия(III) и тербия(III) с некоторыми фталамовыми кислотами, а также записаны спектры их люминесценции и определены квантовые выходы люминесценции полученных соединений. Также были записаны спектры люминесценции полученных комплексных соединений (см. рисунок 1) в твердом виде при комнатной температуре. Оценку интенсивности проводили относительно бензойной кислоты, так как ее координационные соединения хорошо изучены.

Определение квантовых выходов производилось в твердом виде при комнатной температуре результаты представлены в таблице.



Спектры люминесценции координационных соединений европия(III)

Таблица

Квантовые выходы полученных комплексных соединений

Лиганд										
	Eu ³⁺	Tb ³⁺	Eu ³⁺	Tb ³⁺	Tb ³⁺	Eu ³⁺	Tb ³⁺	Eu ³⁺	Eu ³⁺	Tb ³⁺
Квантовый выход, %	7,2	58,4	10,6	34,4	12,6	2,4	14,2	8,3	7,5	22,1

1.High efficiency organic light-emitting diode based on uv stable terbium aromatic carboxylates / A.S. Kalyakina, E.Yu Sokolova, A.A. Vaschenko [et al.]. – Текст: непосредственный // Proceedings to the SID Mid-Europe Chapter Spring Meeting.

СЕКЦИЯ

ФОТОХИМИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

**СВЕРХБЫСТРЫЕ ПРОЦЕССЫ В ФОТОХИМИИ КООРДИНАЦИОННЫХ
СОЕДИНЕНИЙ: ЭКСПЕРИМЕНТ, ОСОБЕННОСТИ И ПРИМЕРЫ**

Е.М. Глебов

*Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН,
г. Новосибирск, Россия
glebov@kinetics.nsc.ru*

В лекции рассмотрено применение сверхбыстрых (фемтосекундных) кинетических методов для исследования фотофизики и фотохимии комплексов переходных металлов. Структура лекции такова:

1. Основы основных сверхбыстрых методов:
 - спектроскопия промежуточного поглощения с регистрацией в видимом и УФ-диапазонах (pump-probe);
 - сверхбыстрая люминесценция (upconversion);
 - спектроскопия промежуточного поглощения с регистрацией в ИК-диапазоне;
 - фотоэлектронная спектроскопия;
 - рентгеновские методы.
2. Особенности сверхбыстрых фотоиндуцированных процессов для координационных соединений.
3. Примеры для некоторых характерных типов соединений:
 - галогенидные комплексы платиновых металлов [1];
 - бипиридилный комплекс рутения $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ и его аналоги;
 - комплексы платины, рутения и родия, перспективные для применения в фотохимиотерапии злокачественных опухолей.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, грант № 23-13-00226.

1. Глебов Е.М. Методы фемтохимии при исследовании фотофизики и фотохимии галогенидных комплексов платиновых металлов // Изв. АН Сер. Хим. 2002., № 6., С. 858-877.

ФОТОХИМИЯ КОМПЛЕКСА $Pt(NO_3)_6^{2-}$ В АЦЕТОНИТРИЛЕ: ОТ ПОГЛОЩЕНИЯ СВЕТОВОГО КВАНТА ДО ОБРАЗОВАНИЯ КОНЕЧНЫХ ПРОДУКТОВ

*Е.М. Глебов¹, Р.Г. Федун¹, В.П. Гривин¹, И.П. Поздняков¹, Д.Б. Васильченко²,
А.А. Мельников³*

*¹Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН,
г. Новосибирск, Россия*

²Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, г. Новосибирск, Россия

*³Институт спектроскопии РАН, г. Троицк (Москва), Россия
glebov@kinetics.nsc.ru*

Фотохимические свойства простых комплексов платиновых металлов привлекают внимание в связи с перспективой их применения в фотохимиотерапии (ФХТ), фотохимическом синтезе наночастиц металлов и фотокатализе. С другой стороны, эти соединения можно рассматривать как модельные системы, позволяющие проследить фотофизические и фотохимические реакции от поглощения квантов света до образования конечных продуктов и сравнить результаты с теоретическими моделями и с квантовохимическими расчетами [1].

В работе представлено исследование фотофизики и фотохимии комплекса $(n-Bu_4N)_2[Pt(NO_3)_6]$ в ацетонитриле методами стационарного фотолиза, наносекундного лазерного импульсного фотолиза, сверхбыстрой (фемтосекундной) кинетической спектроскопии и квантовой химии. Показано, что первичным фотопроцессом является внутрисферный перенос электрона с последующим выходом радикала $\bullet NO_3$ в объем растворителя [2]. В микросекундном временном диапазоне зарегистрировано последовательное образование двух интермедиатов Pt(III), определены их спектральные и кинетические характеристики. Интермедиаты идентифицированы как комплексы $Pt^{III}(NO_3)_5^{2-}$ и $Pt^{III}(NO_3)_4^-$. Диспропорционирование интермедиатов Pt(III) приводит к образованию конечных продуктов – комплексов Pt(II).

В экспериментах по сверхбыстрой кинетической спектроскопии была исследована пикосекундная динамика образования интермедиатов Pt(III) и радикала $\bullet NO_3$. Время образования первичного интермедиата $Pt^{III}(NO_3)_5^-$ составляет 10 пс. С использованием квантовохимических расчетов было показано, что реакция протекает через диссоциативное триплетное состояние ПЗЛМ-состояние исходного комплекса. Совпадение экспериментальных спектров промежуточного поглощения и рассчитанных спектров короткоживущих интермедиатов позволяет считать предложенный механизм фотолиза хорошо обоснованным.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, грант № 23-13-00226.

1. Глебов Е.М. Методы фемтохимии при исследовании фотофизики и фотохимии галогенидных комплексов платиновых металлов. // Изв. АН Сер. Хим. 2022., № 6., С. 858 – 877.

2. Grivin V.P., Matveeva S.G., Fedunov R.G., Yanshole V.V., Vasilchenko D.B., Glebov E.M. Photochemistry of $(n-Bu_4N)_2[Pt(NO_3)_6]$ in Acetonitrile. // Photochem. Photobiol. Sci. 2024., V. 23., P. 747 – 755.

ФОТОХИМИЯ КАРБОКСИЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЖЕЛЕЗА: ОТ ИЗУЧЕНИЯ ПЕРВИЧНЫХ СТАДИЙ ФОТОЛИЗА ДО ГЕНЕРАЦИИ ГИДРОКСИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ В ПРОЦЕССАХ ГЛУБОКОГО ОКИСЛЕНИЯ ЭКОТОКСИКАНТОВ

***И.П. Поздняков¹, Ю.А. Беликов^{1,2}, М.В. Новиков^{1,2}, Ю.Е. Тютерева¹,
О.А. Снытникова³, В.П. Гривин¹***

¹*Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН;*

²*Новосибирский государственный университет;*

³*Международный томографический центр СО РАН*

ipozdnyak@kinetics.nsc.ru

Экологическая фотохимия – раздел фотохимии, в котором рассматриваются процессы, протекающие в окружающей среде под действием солнечного или искусственного излучения. Бурное развитие данная область получила в последние 30 лет в связи накопленной информацией о влиянии фотохимических процессов на циклы трансформации органических веществ, растворенных в природной воде. Так же работы в этой области стимулируются необходимостью разработки эффективных методов водоочистки, так называемых процессов глубокого окисления (AOPs). Особый интерес исследователей-экологов обращен на изучение фотохимии координационных соединений Fe(III), в связи с тем, что инициированные солнечным светом фотохимические реакции карбоксилатных комплексов железа влияют на многие железо-зависимые биогеохимические процессы и отвечают за фотохимическую продукцию СО и СО₂, окисление соединений серы, поглощение кислорода и генерацию активных форм кислорода ([•]ОН, НО₂[•], Н₂О₂) в атмосфере и природных водах.

Актуальным является применение к решению задач экологической химии современных времяразрешенных методов, таких как лазерный импульсный фотолиз с нано- и фемтосекундным временным разрешением. Данный метод позволяет определять природу и спектрально-кинетические параметры короткоживущих активных частиц, образующихся при фотохимических процессах. Такая информация зачастую является критической для правильного определения механизма фотохимических реакций в изучаемой системе и может приводить к пересмотру парадигм, выдвинутых на основании стационарных измерений.

В настоящем докладе будут рассмотрены основные принципы методов стационарного и лазерного импульсного фотолиза, а также механизмы фотолиза ряда природных фотоактивных комплексов железа(III) с алифатическими кислотами в водной фазе, полученные с применением вышеуказанных методов. Кроме того, будут представлены методики, позволяющие определять квантовые выходы гидроксильных радикалов и константы скорости их реакций с модельными загрязнителями.

Полученные данные важны для понимания фотопроцессов с участием карбоксилатных комплексов железа под действием солнечного и искусственного УФ света и для разработки фотохимически активированных AOPs.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (№ 23-23-00097).

РАДИКАЛЬНЫЕ КОМПЛЕКСЫ В ФОТОХИМИИ ДИХАЛЬКОГЕНОЛАТОВ НИКЕЛЯ(II): МЕХАНИЗМЫ ВОЗНИКНОВЕНИЯ, РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ, ФОТОХРОМИЗМ

*А.В. Михейлис¹, В.П. Гривин¹, И.П. Поздняков¹, Ю.А. Брылева², А.В. Артемьев²,
А.Р. Мельников³, А.А. Мельников⁴*

¹*Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН,
г. Новосибирск, Россия*

²*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, г. Новосибирск, Россия*

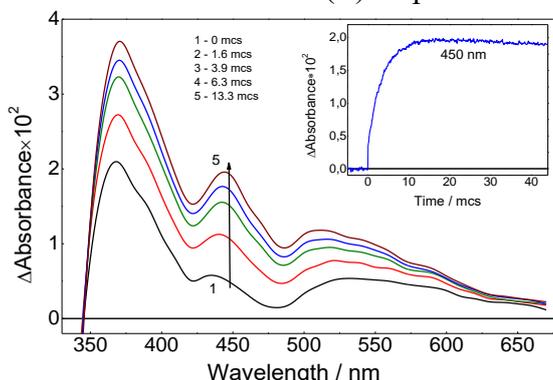
³*Новосибирский государственный университет, г. Новосибирск, Россия*

⁴*Институт спектроскопии РАН, г. Троицк (Москва), Россия*

mikheyliis@kinetics.nsc.ru

Координационные соединения ионов переходных металлов с 1,1-дихалькогенолатными лигандами находят широкое применение в различных областях, как, например, химия, медицина и биология, сельское хозяйство. Они служат прекурсорами в производстве полупроводниковых материалов и пленок, выступают в качестве стабилизаторов наночастиц и квантовых точек. Помимо всего прочего в последнее время отмечается также возможность использования данных комплексов и в роли молекулярных преобразователей света – фотокатализаторов, компонентов фотохромных молекулярных систем и нелинейных оптических сред. Ввиду все более нарастающей потребности в создании материалов с фотоактивными свойствами, исследование фотохимических свойств дихалькогенолатов переходных металлов сегодня является актуальной задачей.

В текущем докладе будут представлены результаты наших недавних исследований, несколько приоткрывших завесу тайны о механизмах первичных фотохимических процессов с участием 1,1-дихалькогенолатных комплексов никеля(II). Сообщение затронет вопросы, касающиеся природы короткоживущих частиц, наблюдаемых в фотохимии этих соединений, реакционной способности данных интермедиатов, а также путей их трансформации в конечные продукты реакций. Кроме того, будут рассмотрены интересные случаи проявления фотохромизма, обнаруженные нами для растворов дихалькогенолатов никеля(II) с органическими дисульфидами.



Изменение спектра промежуточного поглощения при лазерном импульсном фотолизе $\text{Ni}(\text{S}_2\text{COEt})_2$ в CCl_4 [1]. Во вставке – кинетика наблюдаемого фотопроцесса.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 23-13-00226).

1. Mikheyliis A.V., Grivin V. P., Plyusnin V.F. Spectroscopy and kinetics of intermediates in photochemistry of xanthate $\text{Ni}(\text{S}_2\text{COEt})_2$ complex in CCl_4 // JPPA. 2023., V. 435., 114260.

ФОТОХИМИЧЕСКИЕ И ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИРОДИЕВОГО КОМПЛЕКСА КАК ПРЕПАРАТА В ФОТОДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕРАПИИ

**В.А. Мещерякова^{1,2}, В.П. Гривин¹, К.С. Ершов¹, И.П. Поздняков¹, А.А. Мельников³,
Д.Б. Васильченко⁴, Е.М. Глебов¹**

¹Институт химической кинетики и горения СО РАН,

²Новосибирский государственный университет, г. Новосибирск, Россия

³Институт спектроскопии РАН, г. Троицк (Москва), Россия

⁴Институт неорганической химии СО РАН, г. Новосибирск, Россия

v.meshcheryakova@g.nsu.ru

Противораковая фотохимиотерапия (ФХТ) представляет собой интересное направление для исследований. Химические соединения, используемые в традиционной химиотерапии (например, цисплатин и его аналоги), характеризуются высокой токсичностью и низким терапевтическим индексом, что приводит к многочисленным побочным эффектам и сопутствующим заболеваниям [1]. Альтернативным методом лечения рака является фотодинамическая терапия (ФДТ). Этот метод использует фотосенсибилизаторы, которые накапливаются в пораженных тканях и, благодаря фотохимическим реакциям, уничтожают раковые клетки.

Фотохимиотерапия (ФХТ) основана на фотопревращениях комплексов платиновых металлов, которые под действием света образуют соединения, аналогичные цисплатину, являясь ингибиторами транскрипции ДНК. Многие опухоли являются гипоксичными. Применение ФХТ не требует наличия растворенного кислорода. Это дает преимущество ФХТ перед ФДТ. Диродиевые комплексы Rh(II,II)-полипиридил обладают двойным цитотоксическим действием – как по кислород-зависимому механизму, характерному для фотодинамической терапии (ФДТ), так и по кислород-независимому механизму, характерному для ФХТ [2].

В данной работе исследованы фотофизические и фотохимические свойства лиганда *drpn* (бензо[1]дипиридо[3,2-а:2',3'-h]феназин) и диродиевого комплекса $[Rh_2(\mu-O_2CCH_3)_2(drpn)_2](O_2CCH_3)$ с доказанной светоиндуцированной цитотоксичностью [2]. Для *drpn* были измерены фотофизические характеристики, включая спектры и время жизни люминесценции, кинетические характеристики триплетного состояния, и квантовый выход образования синглетного кислорода. Для водных растворов комплекса показано, что первичной фотореакцией является обмен ацетатного лиганда на молекулу воды.

Работа выполнена при финансовой поддержке – грант РФФ 23-13-00226.

1. O'Dwyer, P.J.; Stevenson, J.P.; Johnson, S.W. Clinical Status of Cisplatin, Carboplatin, and Other Platinum-Based Antitumor Drugs. // Cisplatin. Chemistry and Biochemistry of a Leading Anticancer Drug. Lippert, B., Ed.; Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 1999., P. 31 – 69.

2. Knoll J.D., Turro C. Control and utilization of ruthenium and rhodium metal complex excited states for photoactivated cancer therapy // Coordination Chemistry Reviews. Elsevier, 2015., V. 282–283., P. 110 – 126.

ВЛИЯНИЕ ЦИТРАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЖЕЛЕЗА И ПЕРСУЛЬФАТА КАЛИЯ НА ФОТООКИСЛЕНИЕ ГЕРБИЦИДА ТРИКЛОПИР ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ УФ-ОБЛУЧЕНИЯ**Ю.Е. Тютерева¹, О.А. Снытникова², И.П. Поздняков¹**¹*Институт химической кинетики и горения им. В. В. Воеводского СО РАН,
г. Новосибирск, Россия*²*Международный томографический центр СО РАН, г. Новосибирск, Россия
Y57z@mail.ru*

Персульфат калия (PS) и цитратные комплексы железа часто применяются в водоочистке для повышения результативности фотодеградациии органических загрязнителей, так как они демонстрируют хорошее поглощение солнечного ультрафиолетового (УФ) излучения и эффективную генерацию активных окислительных гидроксильных и сульфатных радикалов, которые быстро и неселективно взаимодействуют с целевыми соединениями, приводя к их эффективной деградации и минерализации. В данной работе эти фотоактивные добавки были использованы для фотодеградациии гербицида «триклопир».

Триклопир (3,5,6-трихлор-2-пиридинилоксиуксусная кислота, TRI) – органическое соединение пиридиновой группы, использующееся в качестве системного внесорневого гербицида и фунгицида. Гербицид активно применяется в сельском хозяйстве, также он обладает химической стабильностью и устойчивостью к биодеградациии, как и многие другие органические гербициды. За счёт данных параметров, является одним из наиболее распространенным загрязнителей поверхностных вод. Известно, что фотохимические реакции играют важную роль в процессах трансформации и деградациии гербицидов в окружающей среде. Кроме того, УФ-облучение используется для обеззараживания сточных вод и генерации активных окислительных радикалов. В связи с этим, исследование полноты фотодеградациии данного соединения под воздействием УФ-облучения является важной задачей.

В работе определена эффективность фотохимического разложения TRI методом стационарного (эксимерная лампа XeCl, 308 нм) фотолиза в сочетании с ВЭЖХ и комбинированным анализатором углерода Aurora 1030D.

В ходе работы получены данные о влиянии цитратных комплексов железа как на глубину фотолиза, так и на минерализацию TRI, также исследована эффективность применения данных комплексов в сочетании с персульфатом калия. Показано, что добавление цитратных комплексов железа положительно влияет не только на скорость деградациии целевого соединения, но и на степень минерализации, а добавление в данную систему PS незначительно ускоряет скорость фотолиза и значительно увеличивает степень минерализации. Получен интересный результат, указывающий на возможность активации PS продуктами фотолиза TRI. Результаты работы важны для понимания эффективности фотолиза и минерализации TRI и подобных ему гербицидов под действием УФ-облучения в процессах водоочистки с применением фотоактивных добавок.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (№ 23-23-00097).

**ФОТОХИМИЯ И СПЕКТРОСКОПИЯ КОМПЛЕКСОВ ЖЕЛЕЗА(III)
С ЯНТАРНОЙ И ЯБЛОЧНОЙ КИСЛОТАМИ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ**

И.Е. Цай^{1,2}, И.П. Поздняков¹

¹*Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН,
г. Новосибирск, Россия*

²*Новосибирский государственный университет, г. Новосибирск, Россия
i.tsai@g.nsu.ru*

Комплексы Fe(III) с поликарбонowymi кислотами активно изучаются в качестве фотоактивных реагентов для генерации активных форм кислорода в процессах глубокого окисления (AOPs). Для их успешного применения в AOPs необходимы высокие константы устойчивости и квантовые выходы фотолиза. Кроме того, для фундаментальных и практических исследований важно детальное изучение механизмов фотореакций, происходящих в данных системах.

Целью данной работы было исследование фотохимии мало изученных комплексов с янтарной (suc) и яблочной (mal) кислотами методами стационарного (308 нм) фотолиза, спектрофотометрии и ЯМР-спектроскопии. Основное внимание было уделено определению квантовых выходов комплексов различной стехиометрии в присутствии и отсутствии кислорода воздуха и предложению механизмов фотохимических реакций на основании наблюдаемых фотопродуктов.

Для комплексов состава 1:1 и 1:2 ($[\text{Fe}(\text{mal})]^+$, $[\text{Fe}(\text{mal})_2]^-$, $[\text{Fe}(\text{suc})]^+$, $[\text{Fe}(\text{suc})_2]^-$) были определены константы устойчивости, показавшие хорошее согласие с литературой (см. таблицу, все константы приведены с учетом коэффициентов активности).

Таблица

Свойства исследуемых комплексов Fe(III)

Комплекс	lgβ	lgβ (литер.)	Квантовый выход фотолиза	
			Аргон	Воздух
$[\text{Fe}(\text{mal})]^+$	8,5	8,3 [1]	0,86	0,83
$[\text{Fe}(\text{mal})_2]^-$	12,3	-	0,31	0,24
$[\text{Fe}(\text{suc})]^+$	9,9	9,4 [2]	0,29	-
$[\text{Fe}(\text{suc})_2]^-$	17,0	15,4 [2]	0,14	-

Для обоих лигандов наблюдается значительное снижение квантового выхода фотолиза при переходе от системы $[\text{FeL}]$ к системе $[\text{FeL}_2]$ (см. таблицу). При фотолизе комплексов со значительным (порядка 0,1 М) избытком лиганда на воздухе и в атмосфере кислорода практически не наблюдается падение оптической плотности, что свидетельствует о быстром окислении фотогенерируемых ионов Fe(II) с восстановлением поглощения исходных комплексов. Полученные данные важны для понимания фотопроцессов с участием карбоксилатных комплексов железа под действием солнечного и искусственного УФ-света.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (№ 23-23-00097).

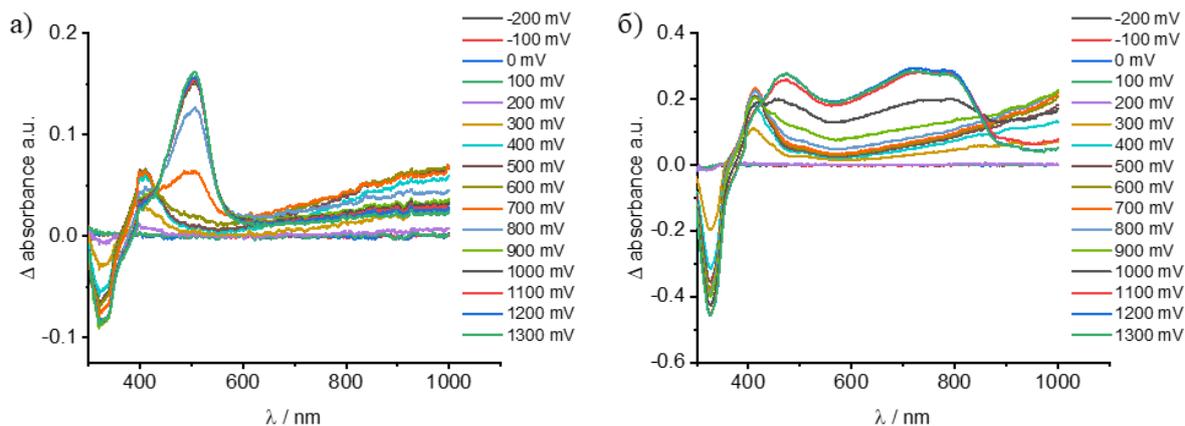
1. Timberlake C. F. // J. Chem. Soc. 1964., P. 5078 – 5085.
2. Ramamoorthy S., Manning P. G. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1973., V. 35., №. 5., P. 1571 – 1575.

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ЭЛЕКТРОЛИТНОГО РАСТВОРИТЕЛЯ НА СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ НИКЕЛЯ(II) С ЛИГАНДАМИ ТИПА *SALEN*

Е.А. Смирнова

*Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, г. Санкт-Петербург, Россия
esmirnova@mail.ioffe.ru*

Электрохимически активные проводящие полимеры на основе комплексов никеля(II) с лигандами типа *Salen* обладают фотохимической активностью и рассматриваются в качестве функциональных материалов для фотохимических и электронных устройств [1]. В данной работе полимерные пленки поли-[NiCH₃Saltmen] синтезированы и исследованы в растворах на основе ацетонитрила (АН) и 1,2-дихлорэтана (ДХЭ) в условиях светозащищенного бокса с инертной атмосферой. Исследование полимеров проводилось с помощью метода *in situ* спектроскопии поглощения в УФ, видимой, и, частично, ближней ИК ($\lambda < 1000$ нм) области при последовательном изменении потенциала рабочего электрода от -300 до 1300 мВ с шагом 100 мВ. На рисунке показаны дифференциальные спектры пленок поли-[NiCH₃Saltmen]/АН (а) и поли-[NiCH₃Saltmen]/ДХЭ (б). На спектрах полимерного комплекса, сформированного и исследованного в ДХЭ, присутствуют ярко выраженные полосы поглощения при 720 и 790 нм, появляющиеся при окислении до потенциала 1 В и выше, что свидетельствует о существенном влиянии параметров растворителя на спектральные свойства саленовых полимеров в процессе их электрохимического р-допирования.



Дифференциальные относительно восстановленной формы (-300 мВ) спектры полимерного комплекса поли-[NiCH₃Saltmen], зарегистрированные при последовательном окислении от -300 до 1300 мВ в растворе 0,05 М Et₄NBF₄/АН (а); 0,05 М Et₄NBF₄/ДХЭ (б)

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 23-73-01261.

1. Смирнова Е.А., Беседина М.А., Карушев М.П., Васильев В.В., Тимонов А.М. Фотовольтаический и фотогальванический эффекты в системах на основе металлокомплексов с основаниями Шиффа // Журн. физ. химии. 2016., Т. 90., № 5., С. 808–814.

СТРОЕНИЕ, ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА И ПОСТ-СИНТЕТИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ КОМПЛЕКСОВ 3d-, 4f-МЕТАЛЛОВ С АНИОНАМИ ФТОРЗАМЕЩЕННОЙ БЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ И N-ДОНОРНЫМИ ЛИГАНДАМИ

А.С. Чистяков, М.А. Шмелёв, А.А. Сидоров, И.Л. Еременко

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

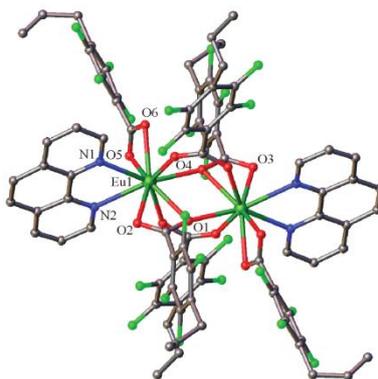
г. Москва, Россия

aleksandr.s.chistyakov@gmail.com

Разработка новых подходов направленного синтеза соединений лежит в основе ряда исследований по получению функциональных материалов. Использование сочетаний ароматических лигандов с электронодонорными заместителями и ароматических лигандов с акцепторными заместителями, для которых велика вероятность проявления структурообразующих эффектов нековалентных взаимодействий ($\text{Hal}\cdots\text{Hal}$, $\text{Hal}\cdots\pi$, $\pi\cdots\pi$, водородные связи и др.), перспективно для управления физико-химическими свойствами и геометрией молекул координационных соединений.

В качестве производного фторбензойной кислоты была выбрана 4-аллил-2,3,5,6-тетрафторбензойная кислота H(4-Afb). Соединения с Afb анионами интересны с точки зрения оценки перспективности осуществления фотохимических реакций [2+2]-циклоприсоединения по двойным связям аллильных заместителей [1]. Совмещение в структуре комплексов 4-Afb аниона с различными ароматическими лигандами, за счет стэкинга арен/перфторарен, может привести к получению предорганизованной геометрии, благоприятной для проведения реакции [2+2] фотоциклоприсоединения [2].

В работе был получен ряд соединений с аллильными заместителями в пара-положении фторбензойного цикла. Так, получена серия молекулярных соединений и координационных полимеров Zn^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} и Cd^{2+} , а также Eu^{3+} и Tb^{3+} с анионами 4-Atfb и phen (см. рисунок).



Строение комплекса $[\text{Eu}_2(\text{phen})_2(4\text{-Afb})_6]$. Атомы водорода не показаны

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

1. Volodin A.D., Korlyukov A.A., Zorina-Tikhonova E.N., Chistyakov A.S., Sidorov A.A., Eremenko I.L., Vologzhanina A.V.. Diastereoselective solid-state crossed photocycloaddition of olefins in a 3D Zn(II) coordination polymer // Chem. Commun. 2018., V. 54., P. 13861.

2. Sinnwell M.A., Baltrusaitis J., MacGillivray L.R.. Combination of Argentophilic and Perfluorophenyl-Perfluorophenyl Interactions Supports a Head-to-Head [2+2] Photodimerization in the Solid State // Cryst. Growth Des. 2015., V. 15., № 2., P. 538.

**СВЯЗЬ ЭФФЕКТИВНОСТИ ГЕНЕРАЦИИ \bullet ОН И КВАНТОВЫХ ВЫХОДОВ
ФОТОЛИЗА ПРИРОДНЫХ КОМПЛЕКСОВ Fe^{3+}**

Ю.А. Беликов^{1,2}, Ю.Е. Тютерева¹, О.А. Снытникова³, И.П. Поздняков¹

*¹Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН,
г. Новосибирск, Россия*

²Новосибирский государственный университет, г. Новосибирск, Россия

*³Международный томографический центр СО РАН, г. Новосибирск, Россия
y.belikov@g.nsu.ru*

Комплексы Fe^{3+} с природными карбоновыми кислотами находят широкое применение в качестве фотоактивных соединений в экологической химии. Такие системы являются перспективными для использования в процессах глубокого окисления органических соединений благодаря высокой эффективности генерации активных форм кислорода (АФК), в основном гидроксильного (\bullet ОН) радикала. Генерация \bullet ОН основана на известном каталитическом процессе – реакции Фентона. Генерация как перекиси, так и ионов Fe^{2+} происходит в ходе фотолиза начального карбоксилатного комплекса трехвалентного железа.

Большое разнообразие природных карбоновых кислот, выступающих в качестве лигандов, делает необходимым сравнение окислительного потенциала комплексов для нахождения оптимальных вариантов их применения. Надежными сравнительными параметрами могут выступать квантовые выходы фотолиза комплекса и генерации гидроксильного радикала, позволяющие оценивать эффективность как самого процесса фотолиза комплексов, так и эффективность генерации окислительных агентов.

В данной работе предлагается простой подход к измерению квантовых выходов генерации \bullet ОН при фотолизе комплексов Fe^{3+} с природными карбоновыми кислотами, основанный на использовании гидроксиокомплекса железа FeOH^{2+} в качестве системы сравнения с известным квантовым выходом \bullet ОН и бензола в качестве селективной ловушки на гидроксильный радикал. Отдельное внимание было уделено термическим процессам, происходящим в ходе облучения и после его прекращения. Итогом работы являются впервые корректно измеренные с учетом термических процессов квантовые выходы фотолиза и генерации \bullet ОН для широкого спектра комплексов Fe^{3+} с природными карбоновыми кислотами. Переход к «эффективным» квантовым выходам фотолиза, учитывающих процент регенерации Fe^{3+} в темновых процессах, приводящий к образованию АФК, позволяет получить линейную зависимость квантовых выходов генерации \bullet ОН от квантовых выходов фотолиза комплексов

Полученные результаты представляют огромный интерес для экологической фотохимии, так как позволяют быстро и достоверно оценивать эффективность генерации гидроксильного радикала исходя из величины квантового выхода фотолиза самого комплекса. Однако, следует учитывать не только эффективность генерации гидроксильного радикала, но и стабильность комплексов в используемых системах и «сложность» самого лиганда. Так, из представленных комплексов только оксалатная система может быть рекомендована к использованию в связи с большей устойчивостью соответствующих комплексов в широком диапазоне рН и наименьшей константой скорости реакции оксалатного лиганда непосредственно с \bullet ОН.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (№ 23-23-00097).

НОВЫЕ БИСАМИНОСТАНАНЫ НА ОСНОВЕ АМИНОАЗОБЕНЗОЛА И АМИНОБЕНЗОТИАЗОЛОВ. СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Е.П. Латушко¹, А.Г. Дёмкин², Б.Ю. Савков², Т.С. Сухих², С.Н. Конченко²

¹Новосибирский государственный университет, г. Новосибирск, Россия

²Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, г. Новосибирск, Россия
e.latushko@g.nsu.ru

Аминостаннаны – тип соединений, содержащих ковалентную связь Sn-N с общей формулой $R_nSn(NR'_2)_{4-n}$, из которых бисаминостаннаны первичных аминов до сих пор крайне редки и малоизучены. Данная работа посвящена синтезу бисаминостаннаны на основе фотоактивных аминов – 4-аминоазобензола (**NH₂-aab**), 2-(4-аминофенил)-1,3-бензотиазола (**NH₂-⁴pbt**) и 2-(2-аминофенил)-1,3-бензотиазола (**NH₂-²pbt**). **NH₂-aab** – соединение, проявляющее *транс*-/*цис*-фотоизомеризацию [1]. **NH₂-⁴pbt** и **NH₂-²pbt** известны своими люминесцентными свойствами [2]. Нами синтезированы и структурно охарактеризованы три новых бисаминостаннана (**1Sn-3Sn**) и один циклодистаннозан (**4Sn**) (см. рисунок). Синтез проводился путем взаимодействия ¹¹⁹Bu₂SnCl₂ с соответствующими амидами калия. Установлено, что в случае **NH₂-aab** и **NH₂-⁴pbt** единственными продуктами являются бисаминостаннаны **1Sn** и **2Sn**. В случае же **NH₂-²pbt** образуется смесь из бисаминостаннана **3Sn** и циклодистаннозана **4Sn**. Твердый образец **2Sn** проявляет однополосную фотолюминесценцию с разрешенной колебательной структурой, с максимумом при 430 нм. Для **1Sn** в растворе гексана показана обратимая *транс*-/*цис*-фотоизомеризация по связи –N=N– под действием монохроматического излучения с длинами волн 405 нм и 532 нм.

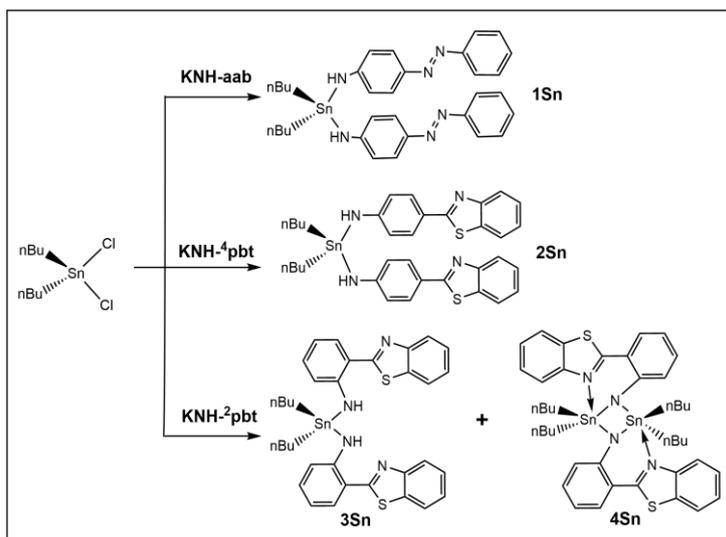


Схема синтеза бисаминостаннаны **1Sn – 3Sn** и циклодистаннозана **4Sn**

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 21-13-00287).

1. Bandara H.M.D., Burdette S.C. Photoisomerization in different classes of azobenzene // Chem. Soc. Rev. 2012., V. 41., № 5., P. 1809 – 1825.

2. Zhang J., Guo W. A new fluorescent probe for gasotransmitter H₂S: high sensitivity, excellent selectivity, and a significant fluorescence off–on response // Chem. Commun. 2014., V. 50., № 32., P. 4214 – 4217.

СЕКЦИЯ

**СИНТЕЗ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА
КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ**

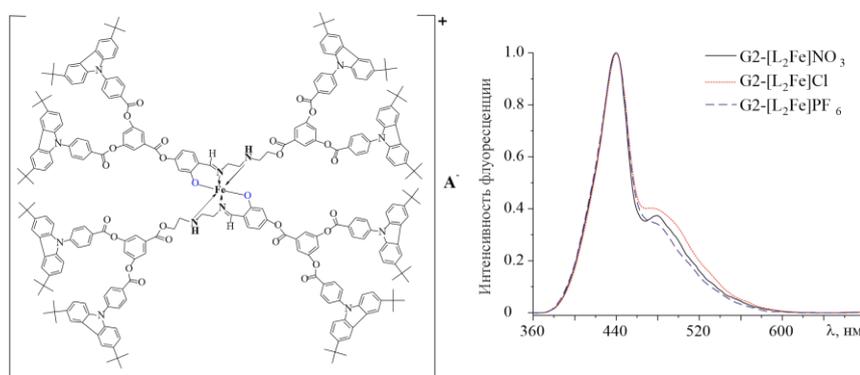
ДЕНДРИМЕРНЫЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ЖЕЛЕЗА(III) С КАРБАЗОЛЬНОЙ ПЕРИФЕРИЕЙ: СИНТЕЗ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА

Н.Г. Бичан¹, У.В. Червонова¹, В.Е. Воробьева², М.С. Груздев¹

¹*Институт химии растворов им. Г. А. Крестова РАН, г. Иваново, Россия*

²*Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского, г. Казань, Россия
bng@isc-ras.ru*

Дендримерные соединения широко исследуются в настоящее время благодаря своей потенциальной прикладной значимости в области молекулярной электроники [1]. Включение парамагнитных катионов металла в структуру дендримера позволяет получить соединения, обладающие привлекательными фотофизическими свойствами, открывая возможности изучения их магнитных свойств. В связи с этим в докладе представлены данные по синтезу дендримерных комплексов Fe³⁺ первой (G1-[L₂Fe]⁺A⁻) и второй генерации (G2-[L₂Fe]⁺A⁻), которые получены путем проведения одностадийной реакции образования основания Шиффа и комплексообразования с солями Fe³⁺. Структурные формулы комплексов G2-[L₂Fe]⁺A⁻ и соответствующие нормализованные спектры флуоресценции в CH₂Cl₂ представлены на рисунке, где A⁻ = NO₃⁻, Cl⁻, PF₆⁻.



В электронных спектрах поглощения в CH₂Cl₂ для всех комплексов наблюдаются полосы в области 200 до 400 нм, относящиеся к π-π*, n-π*-электронным переходам. Максимум эмиссии в CH₂Cl₂ наблюдается в области 440 нм для соединений G1-[L₂Fe]⁺A⁻ и G2-[L₂Fe]⁺A⁻, в твердом состоянии максимум эмиссии смещается гипсохромно на 5 нм. Таким образом, величина стоксова сдвига в среднем составляет 90 нм для исследуемых соединений. Установлено, что значение времени жизни флуоресценции G2-[L₂Fe]⁺A⁻ в растворе практически не зависит от природы противоиона и составляет ~10 нс. Влияние природы противоионов для G1-[L₂Fe]⁺A⁻ в CH₂Cl₂ прослеживается чуть больше, уменьшаясь в ряду : PF₆⁻ (10 нс) > NO₃⁻ (9,8 нс) > Cl⁻ (9 нс).

Методом ЭПР-спектроскопии показано, что все соединения находятся в смешанных низкоспиновых (LS, S = 1/2) и высокоспиновых (HS, S = 5/2) состояниях, за исключением G2-[L₂Fe]Cl, который находится в HS-состоянии.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 23-13-00015).

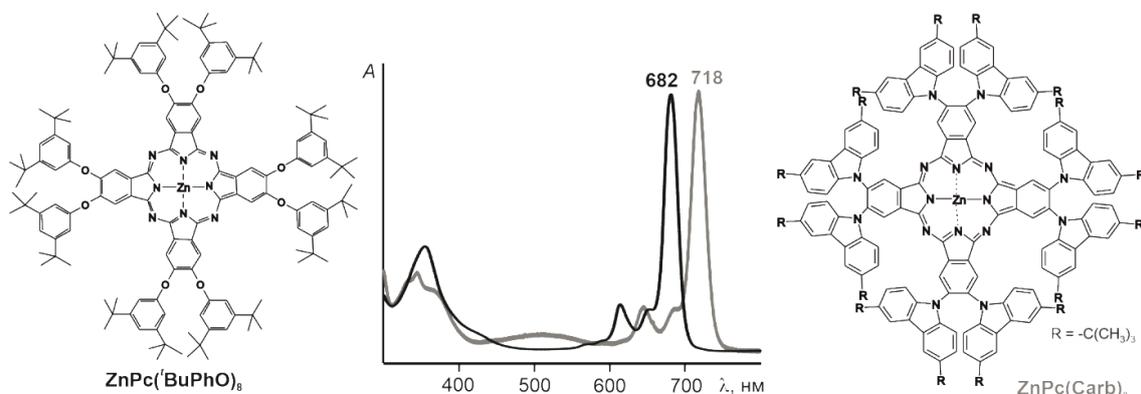
1. T. Sudyoadsuk, P. Moonsin, N. Prachumrak, S et al., Carbazole dendrimers containing oligoarylfluorene cores as solution-processed hole-transporting non-doped emitters for efficient pure red, green, blue and white organic light-emitting diodes // Polymer Chemistry. 2014., V. 5., P. 3982 – 3993.

СИНТЕЗ И ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ ЦИНКА(II) С ТРЕТ-БУТИЛФЕНОКСИ- И КАРБАЗОЛ-ЗАМЕЩЕННЫМИ ФТАЛОЦИАНИНАМИ

Е.Н. Овченкова, М.С. Груздев, У.В. Червонова, В.А. Мозгова, Н.Г. Бичан, Т.Н. Ломова
 Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, г. Иваново, Россия
 enk@isc-ras.ru

Использование металлофталоцианинов (MPcs) во многих областях техники в качестве функциональных материалов делает их синтез и изучение их физико-химических свойств постоянно развивающейся областью фундаментальных и прикладных исследований. Модификация периферии фталоцианинового макроцикла позволяет тонко настраивать физико-химические свойства получаемых соединений, в том числе растворимость, активность в процессах переноса электрона, фотофизические характеристики.

В данной работе представлены данные по синтезу и фотофизическим свойствам фталоцианиновых комплексов цинка, содержащих на периферии *трет*-бутилфенокси- и карбазольные группы (см. рисунок). $ZnPc(^tBuPhO)_8$ и $ZnPc(Carb)_8$ были получены тетрамеризацией соответствующих фталонитрилов в пентаноле и сухом хинолине, соответственно, с каталитической добавкой ДБУ. Комплексы очищали колоночной хроматографией. Выход продуктов составил 22 – 32 %.



Структурные структуры и электронные спектры поглощения фталоцианиновых комплексов цинка в толуоле

Строение фталоцианиновых комплексов было установлено по данным MALDI-TOF масс-спектрометрии, ИК, 1H ЯМР и электронной спектроскопии. Показано, что введение карбазольных заместителей во фталоцианиновый макроцикл способствует смещению Q-полосы в ближнюю ИК-область (см. рисунок).

Были изучены спектрально-люминесцентные свойства $ZnPc(^tBuPhO)_8$ и $ZnPc(Carb)_8$, рассчитаны фотофизические параметры и квантовые выходы процессов их флуоресценции, а также квантовые выходы генерируемого синглетного кислорода. Методом фемтосекундной абсорбционной спектроскопии исследованы спектры фотоиндуцированного поглощения $ZnPc(^tBuPhO)_8$ и $ZnPc(Carb)_8$ в толуоле, определено время образования их возбужденных электронных состояний. Показано, что при фотовозбуждении образуются короткоживущие синглетные состояния.

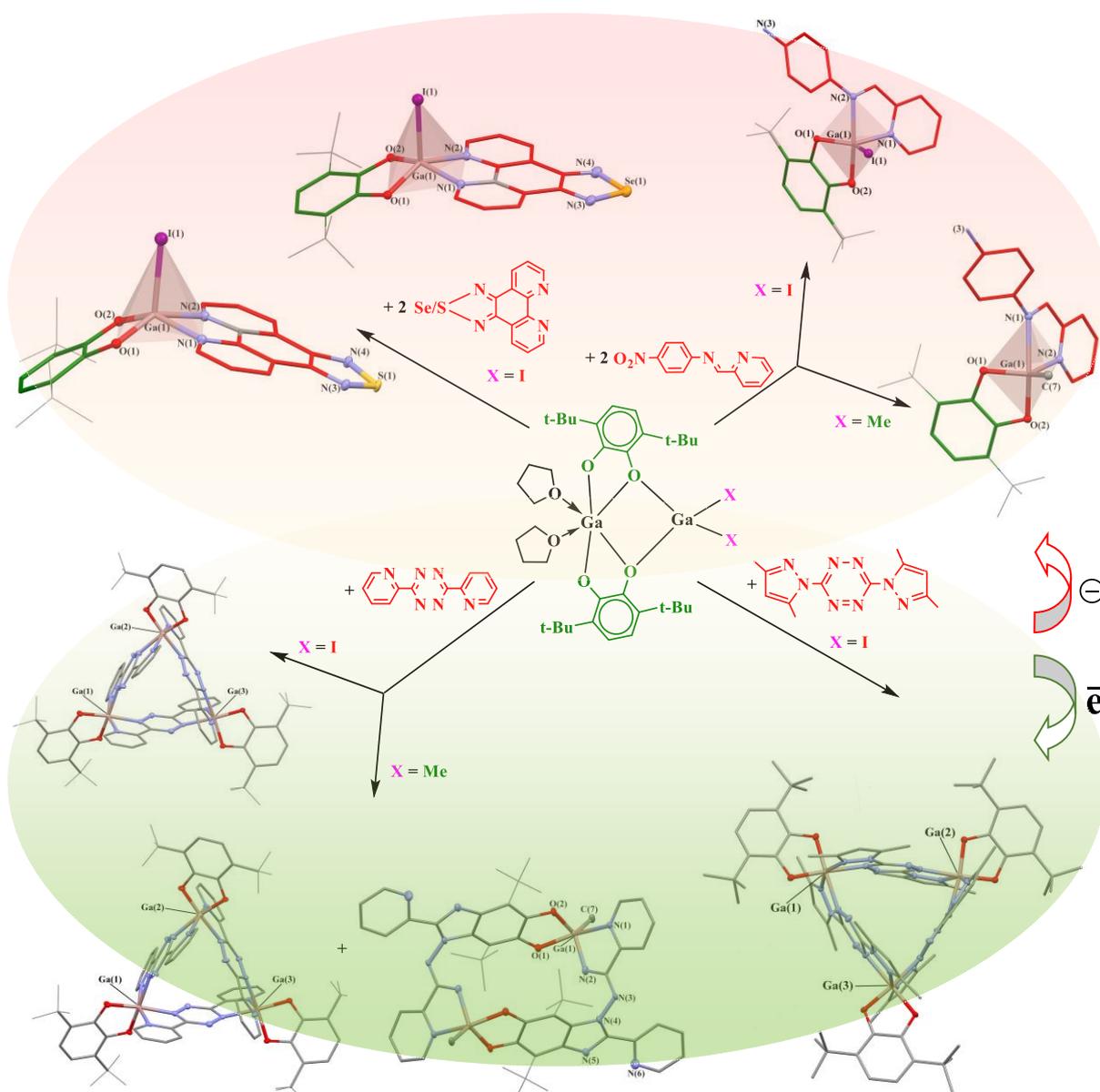
Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, соглашение 21-73-20090 с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием «Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований».

ПЕРЕНОС ЗАРЯДА/ЭЛЕКТРОНА В КАТЕХОЛАТНЫХ КОМПЛЕКСАХ ГАЛЛИЯ С N-ЛИГАНДАМИ

А.В. Малеева, А.В. Пискунов

*Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН,
г. Нижний Новгород, Россия,
arina@iomc.ras.ru*

Изучены реакции между катехолатами галлия с различными заместителями при металле ($X = \text{Me}, \text{I}$) и N-содержащими соединениями иминопиридинового, фенантролинового и тетразинового типов. В случае образования комплексов галлия с первым или вторым типами N-лигандов наблюдается фотоиндуцируемый перенос заряда между разными органическими лигандами. В реакциях катехолатов галлия с соединениями тетразинового типа проходит процесс внутримолекулярного межлигандного переноса электрона с образованием ди- и тримерных продуктов.



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

МАГНИТНО-БИСТАБИЛЬНЫЕ ДИОКСОЛЕНОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ ЖЕЛЕЗА И КОБАЛЬТА С ТЕТРАДЕНТАТНЫМИ АЗОТНЫМИ ОСНОВАНИЯМИ

М.Г. Чегерев

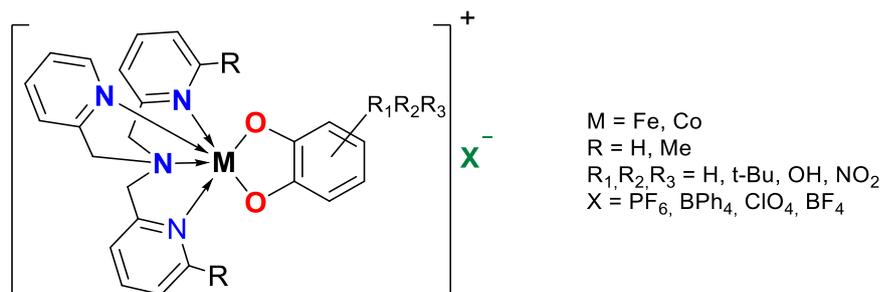
НИИ физической и органической химии Южногосударственного университета,

г. Ростов-на-Дону, Россия

mchegerev@sfnu.ru

Комплексы металлов с редокс-активными лигандами привлекают значительное внимание ученых на протяжении 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 получены и детально изучены серии ионных диоксоленовых комплексов железа и кобальта, содержащих ди- и тризамещенные катехолатные лиганды и тетрадентатные производные трис(2-пиридилметил)амин [1 – 3]. На примере комплексов железа с 3,6-ди-трет-бутил-пирокатехином показано, что варьирование внешнесферного противоиона (PF_6 , BPh_4 , ClO_4 , BF_4) сопровождается кардинальным изменением магнитного поведения рассматриваемых соединений – от отсутствия бистабильности, до спин-кроссовера (с различной степенью завершенности) и валентной таутомерии. Замена центрального иона на кобальт приводит к системам, демонстрирующим как медленную релаксацию намагниченности (SMM), так и валентную-таутомерию. Влияние строения диоксоленового лиганда на энергетику и механизмы магнитной бистабильности также изучено.



Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда в Южном федеральном университете (№ 24-73-00181).

1. M. Chegerev, O. Demidov, P. Vasilyev, N. Efimov, S. Kubrin, A. Starikov, V. Vlasenko, A. Piskunov, S. Shapovalova, A. Guda, Y. Rusalev, A. Soldatov. Spin transitions in ferric catecholate complexes mediated by outer-sphere counteranions // Dalton Trans., 2022., V. 51., P. 10909.

2. M.G. Chegerev, D.V. Korchagin, G.V. Shilov, N.N. Efimov, A.A. Starikov, A.V. Piskunov, A.V. Chernyshev, A. N. Bulgakov, V.I. Minkin, A. V. Palii, S.M. Aldoshin Magnetically bistable cobalt-dioxolene complexes with a tetradentate N-donor base // Dalton Trans., 2022., V. 51., P.16876.

3. J.T. Janetzki, M.G. Chegerev, G.K.Gransbury, R.W. Gable, J.K. Clegg, R.J. Mulder, G.N.L. Jameson, A.A. Starikova, C. Boskovic Controlling Spin Crossover in a Family of Dinuclear Fe(III) Complexes via the Bis(catecholate) Bridging Ligand // Inorg. Chem., 2023., V. 62., № 38., P.15719.

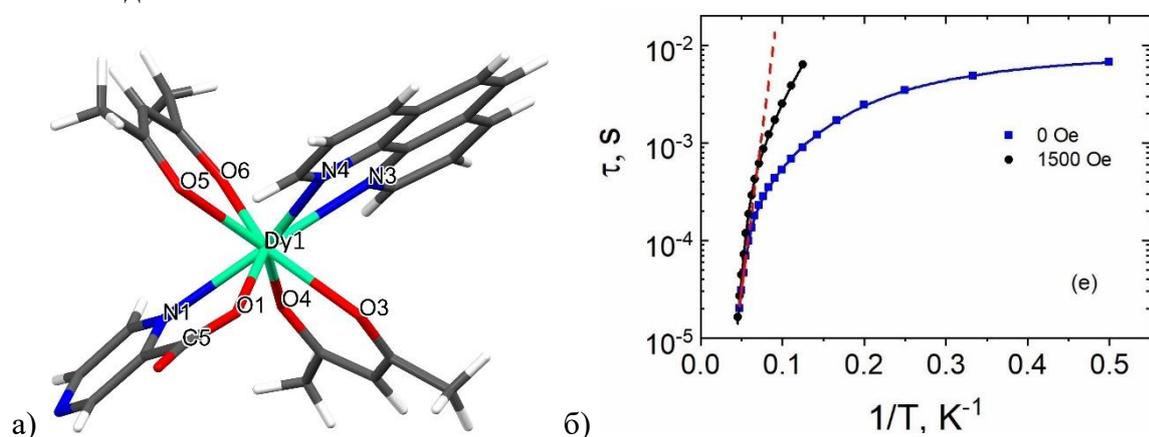
ВЛИЯНИЕ КОНФИГУРАЦИИ КООРДИНАЦИОННОГО ОКРУЖЕНИЯ НА СВОЙСТВА SMM АЦЕТИЛАЦЕТАТНЫХ-ПИРАЗИНКАРБОКСИЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЛАНТАНИДОВ

П.Н. Васильев, А.В. Гавриков, А.Б. Илюхин, Н.Н. Ефимов

*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, г. Москва, Россия
anubisvas@gmail.com*

Гетеролептические карбоксилатные координационные соединения (КС) на основе лантанидов Ln^{3+} в настоящее время являются одной из наиболее интенсивно исследуемых объектов благодаря проявлению ими уникальных свойств – магнитных [1], люминесцентных [2] и т.д. В свою очередь важнейшим направлением изучения магнитных свойств таких КС является поиск новых эффективных молекулярных магнетиков (SMM). С другой стороны, имеет смысл поиск новых более термически и химически стабильных SMM.

В настоящей работе синтезирована и исследована серия новых изоструктурных моноядерных комплексов лантанидов состава $[\text{Ln}(\text{PyrCOO})(\text{acac})_2(\text{phen})]$ ($\text{Ln} = \text{Eu} - \text{Yb}$ (**1** – **8**)). Установлены (РСА) молекулярные (см. рисунок) и кристаллические структуры всех соединений.



Строение комплекса $[\text{Dy}(\text{acac})_2(\text{PyrCOO})(\text{phen})]$ (а) и зависимости времени релаксации $\tau(1/T)$ в оптимальном поле (б)

Изучение магнитного поведения соединений в постоянном и переменном поле позволило оценить величины эффективного энергетического барьера ΔE_{eff} и времена релаксации τ . Стоит отметить, что по сравнению с полученным нами ранее комплексом $[\text{Dy}(\text{PyrCOO})(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ [3], энергетический барьер комплекса **4** увеличился почти в два раза. Наиболее вероятно, что такое увеличение ΔE_{eff} обусловлено более оптимальным координационным окружением Dy: для $[\text{Dy}(\text{PyrCOO})(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ – двухшапочно-тригонально призматическое; для $[\text{Dy}(\text{acac})_2(\text{PyrCOO})(\text{phen})]$ – квадратно-антипризменное. С помощью квантовохимических расчетов подтверждено наличие вклада в магнитную релаксацию механизмов Орбаха и Рамана.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ 22-73-10189. Исследования проведены с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

1. Zhu Z., Guo M., Li X.L., Tang J. // *Coord. Chem. Rev.* 2019., V.378.
2. Razavi S.A.A., Morsali A. // *Coord. Chem. Rev.* 2020. V.415., P.213299.
3. Gavrikov A. V., Efimov N.N., Dobrokhotova Z. V., Ilyukhin A.B., Vasilyev P.N., Novotortsev V.M. // *Dalt. Trans.* 2017., V.46., № 35., P.11806.

ИЗУЧЕНИЕ НАДМОЛЕКУЛЯРНОГО СОСТАВА АЦЕТИЛАЦЕТОНАТА САМАРИЯ СПЕКТРАЛЬНЫМИ МЕТОДАМИ

Н.Н. Костюк¹, Т.А. Дик¹, А.Р. Цыганов²

¹*Белорусский государственный университет, г. Минск, Беларусь*

²*Белорусский государственный технологический университет, г. Минск, Беларусь
nncostyuk@bsu.by*

При проведении электролиза в неводной среде с растворимым самариевым анодом в присутствии ацетилацетона и соотношении площадей анод-катод 1:15 было получено соединение $\text{Sm}_4(\text{acac})_8 \cdot 3\text{Hacac}$, где Hacac - ацетилацетон (2,4 – пентандион, $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$). В масс-спектре полученного соединения наблюдаются сигналы с M/z равными 163-171, которые относятся к сигналу $[\text{SmOH}]^+$, что является характерным для двухвалентного самария и согласуется с данными элементного анализа. Все сигналы в масс-спектре хорошо идентифицируются, так как они проявляются характерными устойчивыми сериями, соответствующих изотопному составу Sm.

В масс-спектре, начиная с сигнала с M/z 540 и до 725, наблюдается шесть серий сигналов, принадлежащих димерам ацетилацетоната самария: 541 – 551 $[\text{Sm}_2(\text{acac})_2(\text{C}_3\text{H}_3\text{O})]^+$, 590 – 615 $[\text{Sm}_2(\text{acac})_3]^+$, 615 – 635 $[\text{Sm}_2(\text{acac})_3(\text{CO})]^+$, 660 – 680 $[\text{Sm}_2(\text{acac})_4\text{-C}_2\text{H}_3]^+$, 683 – 703 $[\text{Sm}_2(\text{acac})_4]^+$, 709 – 725 $[\text{Sm}_2(\text{acac})_4(\text{CO})]^+$ различной интенсивности от следовых количеств до 6%. Вслед за димерными формами ацетилацетоната самария в масс-спектре присутствуют пять серий сигналов, соответствующих его тримерным формам: 839 – 858 $[\text{Sm}_3(\text{acac})_4\text{C}]^+$, 860 – 895 $[\text{Sm}_3(\text{acac})_4\text{2CH}_3]^+$ и/или $[\text{Sm}_3\text{H}_2(\text{acac})_3\text{-CH}_3]^+$, 858-992 $[\text{Sm}_3(\text{acac})_5\text{2CH}_3]^+$, 999-1038 $[\text{Sm}_3(\text{acac})_6\text{-C}_2\text{H}_3]^+$, 1053 – 1079 $[\text{Sm}_3(\text{acac})_6\text{C}_2\text{H}_3]^+$ с интенсивностью от следовых количеств до 3,7%. Наиболее характерными и интенсивными сигналами в масс-спектре представлены тетрамерные формы ацетилацетоната самария: 1355 – 1406 (следовые количества) – $[\text{Sm}_4(\text{acac})_8]^+$, 1406 – 1440 (0,8%) – $[\text{Sm}_4(\text{acac})_8(\text{C}_2\text{O})]^+$, 1440 – 1488 (3,5%) – $[\text{Sm}_4(\text{acac})_8\text{HL-C}_2\text{H}_3]^+$, 1497 – 1540 (4,3%) – $[\text{Sm}_4(\text{acac})_8\text{HacacC}_2\text{H}_3]^+$ и/или $[\text{Sm}_4\text{H}_4(\text{acac})_8\text{HacacC}_2\text{H}_3]^+$. Наличие тетрамерных форм хорошо согласуется с данными элементного анализа и свидетельствует о том, что основной координационный узел ацетилацетоната Sm(II) базируется на четырех атомах металла. Далее в масс-спектре наблюдается еще три серии сигналов очень слабой интенсивности: 1770 – 1800 $[\text{Sm}_5(\text{acac})_{10}\text{Ac}]^+$ и/или $[\text{Sm}_5(\text{acac})_{10}]^+$, $[\text{Sm}_{10}(\text{acac})_{20}\text{Hacac}]^{2+}$ и/или $[\text{Sm}_{10}(\text{acac})_{21}]^{2+} \equiv [\text{Sm}_{10}(\text{acac})_{20}\text{Hacac}]^{2+}$, 2110-2130 $[\text{Sm}_6(\text{acac})_{12}]^+$ и/или $[\text{Sm}_6(\text{acac})_{12}\text{Ac}]^+$, 2155-2180 $[\text{Sm}_6(\text{acac})_{13}]^+ \equiv [\text{Sm}_6(\text{acac})_{12}\text{Hacac}]^+$ и/или $[\text{Sm}_6(\text{acac})_{11}\text{Ac}]^+$, которые демонстрируют наличие большого количества сложных олигомерных структур. Дополнительным подтверждением образования координационного соединения ацетилацетоната Sm(II), как следует из анализа колебательного спектра в области частот 1650 – 1500 cm^{-1} , является наличие характерных полос поглощения 1645 (сл.), 1596 (о.с.) 1573 (сл.) 1552 (сл.), 1537 (сл.), 1502 (о.с.), относящихся к колебаниям полуторных связей CO и CS. В целом, батохромный сдвиг полос поглощения двойной связи CO за счет понижения кратности связи до полутора составляет 140 – 120 cm^{-1} (валентные колебания C=O – связи чистого ацетилацетона проявляются при 1715 и 1735 cm^{-1}). Такое смещение свидетельствует о переходе ацетилацетона из нейтральной в ацидоформу. Образование квазиароматического металлоцикла, где ацетилацетон находится в ацидоформе, подтверждается также присутствием полос поглощения валентных CO и CS – полуторных связей и деформационных колебаний хелатного цикла – 910 cm^{-1} .

ДИЗАЙН ЦИТОТОКСИЧЕСКИХ АГЕНТОВ НА ОСНОВЕ РАЗНОЛИГАНДНЫХ КОМПЛЕКСОВ МЕДИ(II) С ПРОИЗВОДНЫМИ ФЕРРОЦЕНА И 1,10-ФЕНАНТРОЛИНА/2,2'-БИПИРИДИНА

Е.А. Ермакова^{1,2}, Ю.А. Голубева^{1,2}, К.С. Смирнова¹, Л.С. Клюшова², Е.В. Лидер¹

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

²Научно-исследовательский институт молекулярной биологии и биофизики,

г. Новосибирск, Россия

ermakova2299@gmail.com

Создание стабильных и эффективных противоопухолевых препаратов, имеющих меньшее число побочных эффектов и иные механизмы действия по сравнению с уже существующими лекарствами, является актуальной задачей медицинской химии. Одной из стратегий их получения является дизайн и модификация известных соединений с введением в их состав биологически активных молекул. Комплексы Casioreinas[®] представляют собой разнолигандные координационные соединения меди(II) с 1,10-фенантролином/2,2'-бипиридином и анионами аминокислот/ацетилацетоната и обладают ярко выраженными цитотоксическими свойствами. Модификация комплексов ферроценом и его производными является перспективным направлением исследований, поскольку ферроценовый фрагмент устойчив и стабилен на воздухе, обладает низкой токсичностью и способностью к обратимому окислению. Кроме этого, ферроцен отличается высокой липофильностью, что позволяет соединениям на его основе легко проникать через клеточную мембрану, а его производные проявляют множество видов биологической активности. Линкером между ферроценовым фрагментом и ионом металла могут выступать аминокислоты, являющиеся природными молекулами. Таким образом, получение разнолигандных комплексов меди(II) на базе ферроценового фрагмента и производных 1,10-фенантролина/2,2'-бипиридина является перспективным направлением для разработки новых противораковых агентов в ряду комплексных соединений.

Коммерчески недоступный ферроценилметилметионин синтезирован в две стадии из ферроцена с получением промежуточного соединения – формилферроцена – и его последующей конденсацией с аминокислотой – метионином (см. рисунок). Комплексы меди(II) синтезированы и охарактеризованы физико-химическими методами исследования (элементный, рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализы, ИК-спектроскопия). Цитотоксические свойства изучены как для ферроцен-модифицированного метионина, так и для комплексов меди на опухолевых клеточных линиях (клетки карциномы молочной железы MCF-7, клетки гепатоцеллюлярной карциномы HepG-2) и неопухолевой клеточной линии (фибробласты человека MRC-5), а также рассчитан индекс селективности действия.

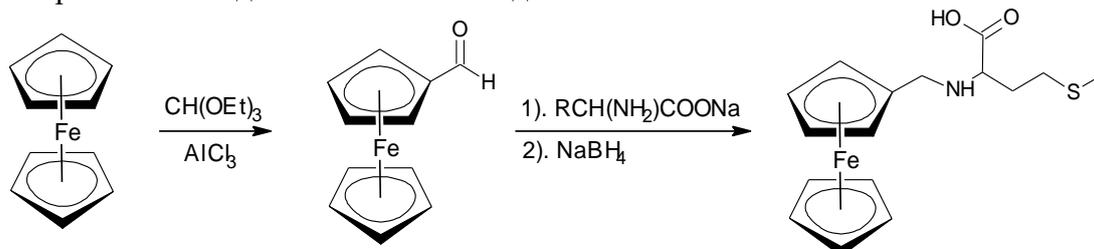


Схема синтеза ферроцен-модифицированного метионина

Работа выполнена при финансовой поддержке РФ (соглашение № 24-23-20148 от 12.04.2024 г.) и Правительства Новосибирской области РФ (соглашение № р-93 от 22.03.2024 г.), проект № 24-23-20148.

**ФОТОАКТИВИРУЕМЫЙ СИНТЕЗ КОМПЛЕКСОВ [PtL₄(NO₃)₂]
И ПОЛУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ ТРАНС, ТРАНС-[PtL₂(OH)₂(N₃)₂]
БЕЗ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ СОЕДИНЕНИЙ СЕРЕБРА**

А.Е. Зазуля

*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, г. Новосибирск, Россия
Новосибирский государственный университет, г. Новосибирск, Россия
a.zazulya@g.nsu.ru*

Применение азидных комплексов транс,транс-[PtL₂(N₃)₂(OH)₂] (L = пиридин (Py) и его производные) в экспериментальных методах фотодинамической терапии раковых заболеваний, обусловлено способностью этих соединений восстанавливаться в соединения Pt(II) под действием света. Использование транс,транс-[PtL₂(N₃)₂(OH)₂] в качестве пролекарств (pro-drugs) позволяет организовать адресную доставку лекарственной формы и снизить общетоксическое действие соединений Pt(II). В настоящее время для получения транс,транс-[PtL₂(N₃)₂(OH)₂] применяются методики, включающие в себя стадии индуцированной акватации солями серебра. Это осложняет процесс синтеза, так как в качестве побочного продукта образуется взрывоопасный азид серебра.

В данной работе обсуждается применимость методики синтеза азидных комплексов транс,транс-[PtL₂(N₃)₂(OH)₂], основанной на прямом замещении азид-анионом лигандов L в комплексах [PtL₄]²⁺ и последующем окислении образующихся комплексов транс-[PtL₂(N₃)₂]. Соли [PtL₄](NO₃)₂, для которых мы обнаружили удобный фотохимический метод синтеза из (Bu₄N)₂[Pt(NO₃)₆], используются нами в качестве стартовых соединений. Фотохимический метод синтеза был опробован на ряде производных пиридина (3-,4-MePy, 3-NH₂CO-Py, а также 3-,4-EtO₂C-Py). Метод позволяет быстро и эффективно синтезировать комплексы с вышеописанными лигандами при комнатной температуре с высоким выходом. Полученные соединения были охарактеризованы методами РСА, РФА, масс-спектрометрии, ЯМР-спектроскопии на ядрах ¹H, ¹⁴N, ¹⁹⁵Pt, ИК-спектроскопии, СНN-анализа.

На примере [Pt(Py)₄]²⁺ была изучена кинетика замещения лигандов L на азид-анион, определены параметры переходных состояний. Было обнаружено, что несмотря на сопоставимое трансвлияние Py и N₃⁻, замещение азидом приводит к образованию преимущественно транс-изомера [Pt(Py)₂(N₃)₂]. Для изучения кинетики замещения был использован метод ЯМР-спектроскопии на ядрах ¹H. Сильная зависимость хим. сдвига α-протонов пиридинового кольца от других лигандов координационной сферы платины и даже от внешнесферного аниона позволила наблюдать за ступенчатым замещением пиридина на азид-анион [2]. Показано, что для процесса [Pt(Py)₃(N₃)⁺ → [Pt(Py)₂(N₃)₂], энтальпия образования переходного состояния в случае транс-направления на 10 кДж/моль ниже, чем для замещения в цис-положение, что так же подтверждается расчетами с помощью метода DFT.

Работа поддержана Министерством науки и высшего образования Российской Федерации, проект № N 121031700315-2.

1. Shaili E. et al. Platinum(IV) dihydroxido diazido: N-(heterocyclic)imine complexes are potently photocytotoxic when irradiated with visible light // Chem. Sci. Royal Society of Chemistry, 2019., V. 10., № 37., P. 8610–8617.

2. Lewis N. A. et al. Synthesis and Characterization of Pt (II) Complexes with Pyridyl Ligands: Elongated Octahedral Ion Pairs and Other Factors Influencing ¹H NMR Spectra // Inorganic chemistry, 2017., V. 56., № 16., P. 9781 – 9793.

ПЕРЕНОС ЗАРЯДА В КОМПЛЕКСАХ ОЛОВА (IV) С РЕДОКС-АКТИВНЫМИ ЛИГАНДАМИ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ

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

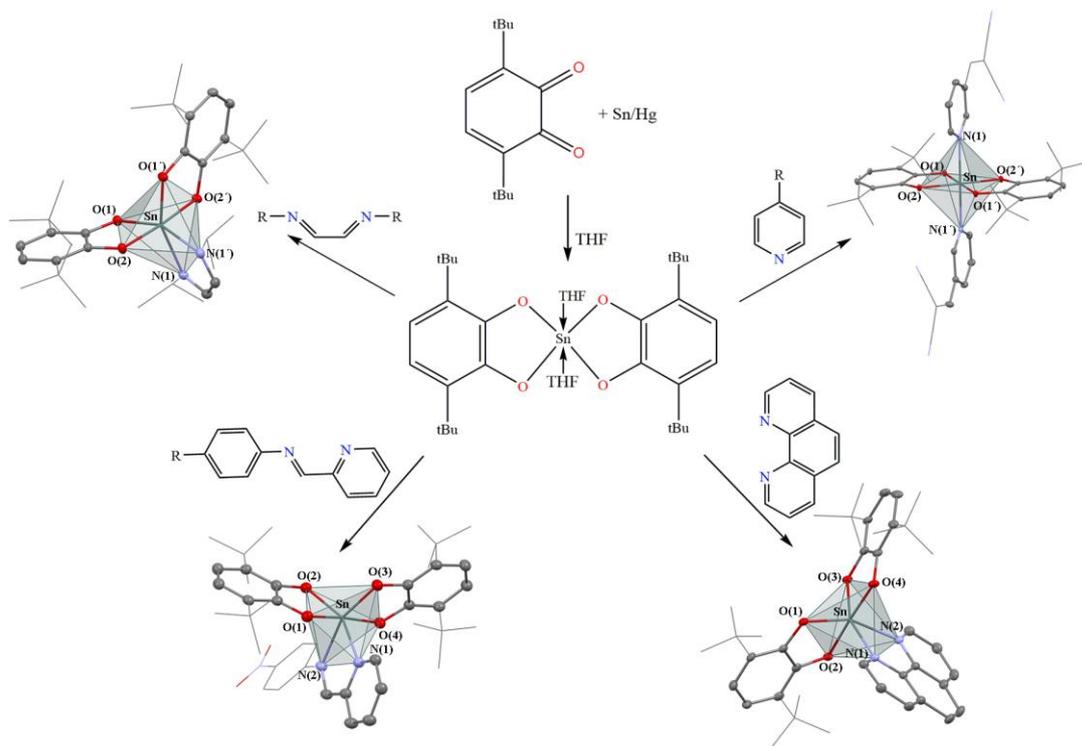
Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН,

г. Нижний Новгород, Россия

klimash@iomc.ras.ru

Использование редокс-активных лигандов для синтеза координационных соединений металлов 14 группы является эффективным подходом к контролю электрохимических, магнитных и фотохимических свойств получаемых комплексов. Благодаря способности лигандов обратимо менять свое состояние окисления, они были вовлечены в перспективное направление координационной химии – получение комплексов с переносом заряда с лиганда на лиганд (LL'CT-хромофоры, «ligand-to-ligand charge transfer»).

В ходе данного исследования были синтезированы шестикординатные бискатехолатные комплексы олова(IV), на примере которых показана возможность управления энергией переноса заряда с лиганда на лиганд путём варьирования N-донорного лиганда в координационной сфере металла. Комплексы характеризуются длинноволновой полосой поглощения в области от 400 нм до 900 нм. Широкий спектр используемых монодентантных и бидентантных N-содержащих лигандов позволяет настраивать положение LUMO в полученных координационных соединениях олова, тем самым контролируя величину энергии переноса заряда.



Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 22-13-00351.

**СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫХ СИСТЕМ НА
ОСНОВЕ (МЕЗО-ТЕТРА(1-НАФТИЛ)ПОРФИНАТО)КОБАЛЬТА(II) И
ЗАМЕЩЕННЫХ ФУЛЛЕРЕНОВ В РАСТВОРАХ И ПЛЕНКАХ**

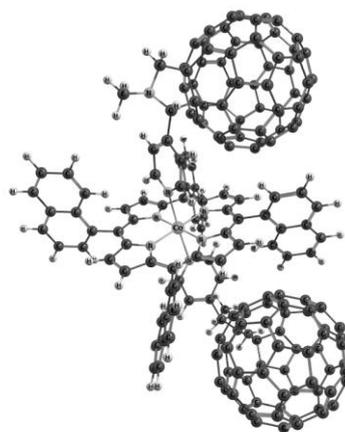
***В.А. Мозгова, Н.Г. Бичан, Е.Н. Овченкова, А.А. Ксенофонтов,
Н.О. Кудрякова, Т.Н. Ломова***

*Институт химии растворов им. Г. А. Крестова Российской академии наук,
г. Иваново, Россия
mozgova.varvara@mail.ru*

Перспективной областью применения порфириновых комплексов кобальта является получение фотоактивных систем для создания электрохимических ячеек, в том числе для конверсии энергии света [1]. В связи с этим методом время-зависимого спектрофотометрического титрования в толуоле был изучен стехиометрический механизм и определены количественные параметры самосборки в смесях (мезо-тетра(1-нафтил)порфинатом)кобальт(II) (CoNaphP) – основания замещенных фуллеро[60]пирролидинов в широком диапазоне концентраций последних. Константа равновесия образования донорно-акцепторного комплекса с 1-метил-2-(пиридин-4'-ил)-3,4-фуллеро[60]пирролидином (PyC₆₀) составляет $(1,8 \pm 0,5) \cdot 10^9$ л²/моль², с 2,5-ди(пиридин-4'-ил)-3,4-фуллеро[60]пирролидин (Py₂C₆₀) – в два раза ниже. Продукты самосборки охарактеризованы спектральными данными в различных диапазонах электромагнитного спектра. В ¹H ЯМР спектрах зафиксировано смещение сигнала

β -протонов CoNaphP при 15,38 м.д. в сильное поле при образовании комплексов с PyC₆₀ и Py₂C₆₀ на 1,1 и 2,1 м.д. соответственно. Квантово-химические расчеты методом теории функционала плотности (DFT) использованы для определения электронного и геометрического строения CoNaphP и его комплексов с фуллерен-содержащими основаниями (см. рисунок).

Замещенный фуллерен Py₂C₆₀ содержит две пиридилные группы, одна из которых была использована для формирования донорно-акцепторной системы, а вторая – для её закрепления на поверхности FTO/TiO₂ электрода. Для полученных пленок изучены спектры комбинационного рассеяния, электронные и флуоресцентные спектры, времена образования и жизни возбужденных состояний методом фемтосекундной абсорбционной-спектроскопии.



Оптимизированная структура
(PyC₆₀)₂CoNaphP

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 21-73-20090), на оборудовании Н.Н. Семеновского федерального исследовательского центра химической физики Российской академии наук (Москва) и Центра коллективного пользования научным оборудованием «Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований».

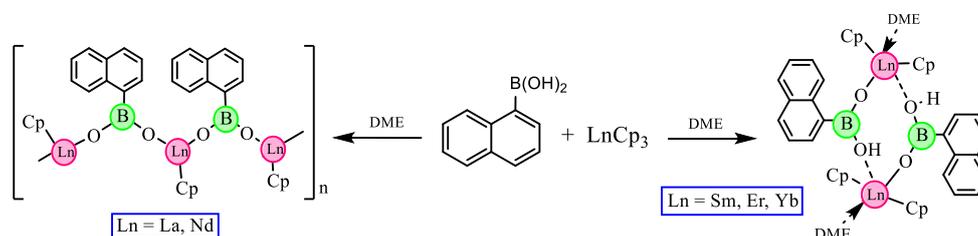
1. X. Feng, Y. Huan, C. Zheng, C. Tan, H. Meng, B. Liu, D. Gao, W. Huang, A series of porphyrins as interfacial materials for inverted perovskite solar cells // Organic Electronics. 2020., V. 77., P. 105522.

КОМПЛЕКСЫ ЛАНТАНОИДОВ С 1-НАФТАЛИНБОРОНОВОЙ КИСЛОТОЙ

С.К. Полякова, Т.В. Балашова, Р.В. Румянцев, М.Н. Бочкарев
 Институт металлоорганической химии им. Г. А. Разуваева РАН,
 г. Нижний Новгород, Россия
 spqrz16968@gmail.com

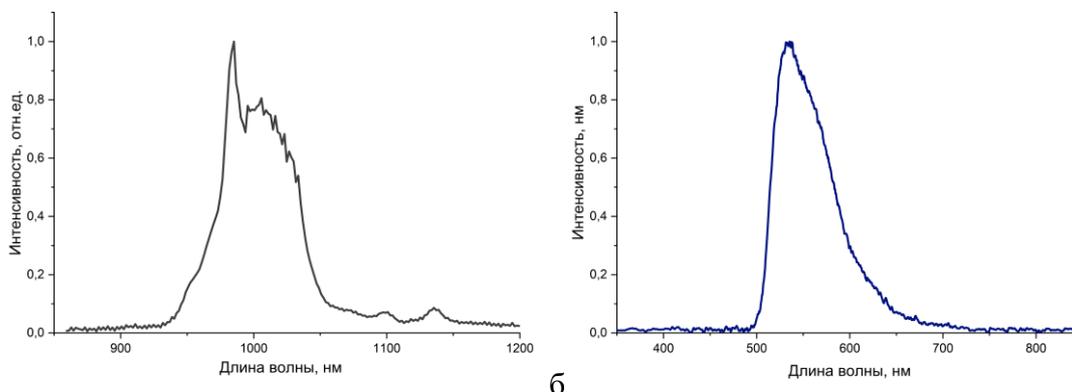
Арилбороновые кислоты наиболее известны как ценные стартовые реагенты в органическом синтезе, но сегодня данный класс соединений находит множество различных применений в аналитической, медицинской химии, в химии материалов и фармацевтике. В настоящей работе рассматривается применение арилбороновых кислот на примере 1-нафталинбороновой кислоты ($\text{NpB}(\text{OH})_2$), как лигандов для дизайна люминесцентных комплексов лантаноидов.

Для синтеза комплексов в качестве стартовых реагентов были выбраны циклопентадиенильные производные лантаноидов (см. схему). Реакции Cp_3Ln с $\text{NpB}(\text{OH})_2$ приводят к образованию полимерных продуктов состава $[\text{Cp}_3\text{Ln}_2(\text{NpBO}_2)]_n$ в случае лантаноидов начала ряда (La, Nd) и гетеролептических комплексов $[\text{Cp}_2\text{Ln}(\text{NpBO}_2\text{H})(\text{DME})]_2$ для $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Er}, \text{Yb}$. Такую особенность можно объяснить эффектом лантаноидного сжатия.



Синтез комплексов лантаноидов с 1-нафталинбороновой кислотой

Для всех соединений были изучены их люминесцентные свойства. $[\text{Cp}_3\text{La}_2(\text{NpBO}_2)]_n$ при возбуждении 405 нм обнаружил флуоресценцию в области 480 – 560 нм, а при 77 К фосфоресценцию при 500 – 650 нм. Комплексы неодима и эрбия оказались люминесцентно неактивными, а комплекс самария продемонстрировал эмиссию Sm^{3+} низкой интенсивности. Наиболее яркую металлцентрированную эмиссию обнаружил комплекс иттербия.



а Спектр эмиссии комплекса $[\text{Yb}(\text{NpBO}_2\text{H})(\text{DME})]_2$ (а) и спектр фосфоресценции комплекса $[\text{Cp}_3\text{La}(\text{NpBO}_2)]_n$ (б)

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 24-23-00206.

**КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА НОВОГО ВОСЬМИЯДЕРНОГО
КОМПЛЕКСА $\text{NaBa}_2(\text{H}_2\text{O})_8[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_3]_5$**

А.Р. Абдульмянов¹, М.С. Григорьев², А.Е. Кочетков¹

¹*Самарский университет, г. Самара, Россия*

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

г. Москва, Россия

abdulmyanov.ar@ssau.ru

Для карбоксилатных комплексов уранила с катионами металлов характерно наличие в структуре одноядерного аниона $[\text{UO}_2(\text{An})_3]$, где An = анион монокарбоновой кислоты. Однако в редких случаях катион уранила образует полиядерные группировки. В работе [1] впервые были получены восьмиядерные комплексы $\text{KMe}_2[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_3]_5 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (Me = Sr или Ba). Данное исследование было предпринято для изучения возможности замены катиона калия на катион натрия в структуре вещества.

Синтез монокристаллов проводили смешиванием водных растворов пропионатов уранила, натрия, бария. Мольное соотношение Na:Ba:U составило 1:2:5. Через 4 – 7 дней из раствора при комнатной температуре выделялись пластинчатые кристаллы состава $\text{NaBa}_2[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_3]_5 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

Монокристаллы были изучены методом РСА. В структуре вещества содержатся десять кристаллографических сортов атомов U. Структура построена из восьмиядерных электронейтральных группировок состава $\text{NaBa}_2[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_3]_5 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, связанных в трехмерные каркасы посредством водородных связей и межмолекулярных взаимодействий различной природы. Установлено, что электронейтральные группировки $\text{NaBa}_2[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_3]_5 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ связаны между собой водородными связями, образующимися между атомами водорода молекул воды, координированных атомами Ba, и атомами кислорода пропионатных групп соседней группировки.

ИК-спектр полученного комплекса содержит полосы поглощения, соответствующие колебаниям молекул воды (3470, 1660 cm^{-1}), метильных (2980, 2945, 1448, 1378, 1076 cm^{-1}) и карбоксилатных групп (1530, 1475, 650 cm^{-1}) пропионат-ионов, а также катионов уранила (929 cm^{-1}).

Поведение комплекса при нагревании было изучено методом совмещенного термогравиметрического и дифференциального термического анализа. Разложение протекает в две стадии. На первой стадии в диапазоне температур 102 – 126 °C происходит эндотермическое отщепление воды. При 245 °C начинается процесс пиролиза органической части комплекса, сопровождающийся экзо-эффектом. Нагревание образца проводили до 900 °C. Для остатка после прокаливания был записан ИК спектр, на котором присутствуют полосы, соответствующие наличию в смеси диуранатов BaU_2O_7 (830, 748, 668, 528 cm^{-1}) и $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$ (820, 789, 580 cm^{-1}). Теор. потеря массы: 38,8%; практ. потеря массы: 39,0%.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 20-73-10250, <https://rscf.ru/project/20-73-10250/>.

1. Serezhkin, V. N., Grigoriev, M. S., Abdulmyanov et all. Syntheses, Crystal Structures, and Nonlinear Optical Activity of $\text{Cs}_2\text{Ba}[\text{AnO}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_3]_4$ (An = U, Np, Pu) and Unprecedented Octanuclear Complex Units in $\text{KR}_2(\text{H}_2\text{O})_8[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_3]_5$ (R = Sr, Ba) // *Inorganic Chemistry*. 2017., V. 56., №. 12., P. 7151 – 7160.

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ N,N'-БИС(САЛИЦИЛИДЕН)ОРТО-ФЕНИЛЕНДИАМИНА С ИОНАМИ НЕКОТОРЫХ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Н.В. Пащевская, Э.С. Скорикова, Н.Н. Буков

Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия

nbukov@mail.ru

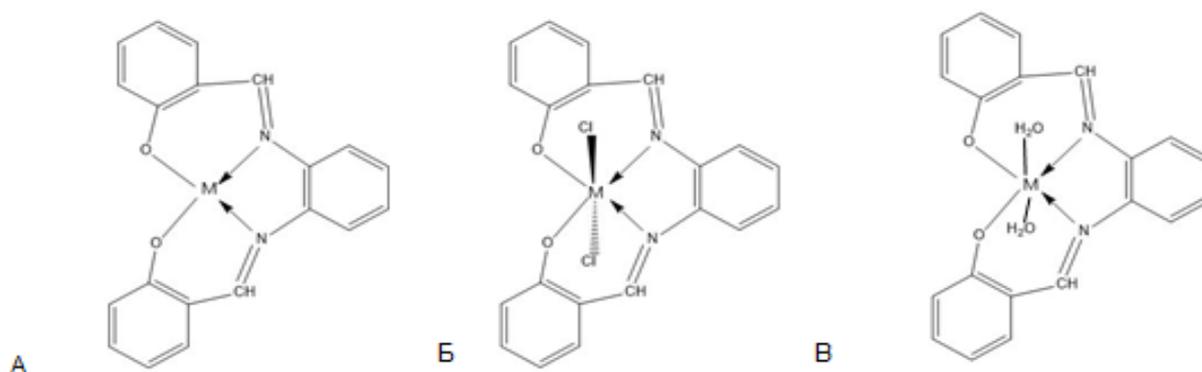
В последние годы основания Шиффа имеют большое значение в области разработок полимерных материалов, катализаторов и лекарственных средств. Особое внимание исследователей привлекают производные салицидениминов, ортоположение гидроксильной группы в которых дает возможность образование хелатных комплексов с металлами. Сами хелаты находят широкое применение в качестве флуоресцентных материалов, а также не редко проявляют более высокую фармакологическую активность по сравнению со свободными основаниями Шиффа.

Нами исследовано комплексообразование N,N'-бис(салицилиден)орто-фенилендиамин с ионами железа(II), кобальта(II), никеля(II), меди(II) и цинка(II). С этой целью синтезирован N,N'-бис(салицилиден)орто-фенилендиамин (L), строение которого подтверждено методом ИК-спектроскопии.

По данным химического анализа, спектральных методов исследования и ТГА получены нейтральные ML (Ni(II)), [ML(H₂O)₂] \cdot 2H₂O (Cu(II)), [ML(H₂O)₂] (Zn(II)) и катионные [ML(H₂O)₂]Cl₂ (Cu(II), Co(II), Fe(II)) комплексные соединения.

Проведена оптимизация геометрии и расчет колебательных частот в программном пакете ORCA, при помощи гибридного DFT-метода Гримме PBEh-3c (гибридный функционал PBE0, базис def2-SVP, дисперсионная поправка D3, поправка геометрического противовеса gCP).

Показано, что комплекс никеля(II) [C₂₀H₁₄N₂O₂Ni] имеет плоско-квадратную геометрию. Комплексы, синтезированные из хлоридов кобальта(II) [C₂₀H₁₄N₂O₂Co]Cl₂, железа(II) [C₂₀H₁₄N₂O₂Fe(H₂O)₂]Cl₂ и меди(II) [C₂₀H₁₄N₂O₂Cu]Cl₂, из ацетатов цинка(II) [C₂₀H₁₄N₂O₂Zn(H₂O)₂] и меди(II) [C₂₀H₁₄N₂O₂Cu(H₂O)₂], имеют искаженную октаэдрическую геометрию. Геометрия координационных полиэдров выделенных комплексов показана на рисунке.



Способы координации выделенных комплексных соединений, где:

A – M = Ni; Б – M = Co, Cu; В – M = Fe, Zn

Установлено, что во всех комплексных соединениях N,N'-бис(салицилиден)орто-фенилендиамин координирует тетрадентатно через фенольный кислород и иминоазот.

МЕТИЛЕНАКТИВНЫЕ ТИО(СЕЛЕНО)АМИДЫ В СИНТЕЗЕ S(Se),N-ГЕТЕРОЦИКЛОВ – ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ ЛИГАНДОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

В.В. Доценко^{1,2,3}, А.В. Беспалов¹, Д.Ю. Лукина¹, А.А. Русских¹, А.Э. Синоцко¹, В.К. Киндон¹, П.Г. Дахно¹, А.Г. Левченко¹, А.Е. Лихоман¹, И.О. Курочкин¹, Е.А. Чигорина¹, С.Г. Кривоколыско², Н.А. Аксенов³, И.В. Аксенова³

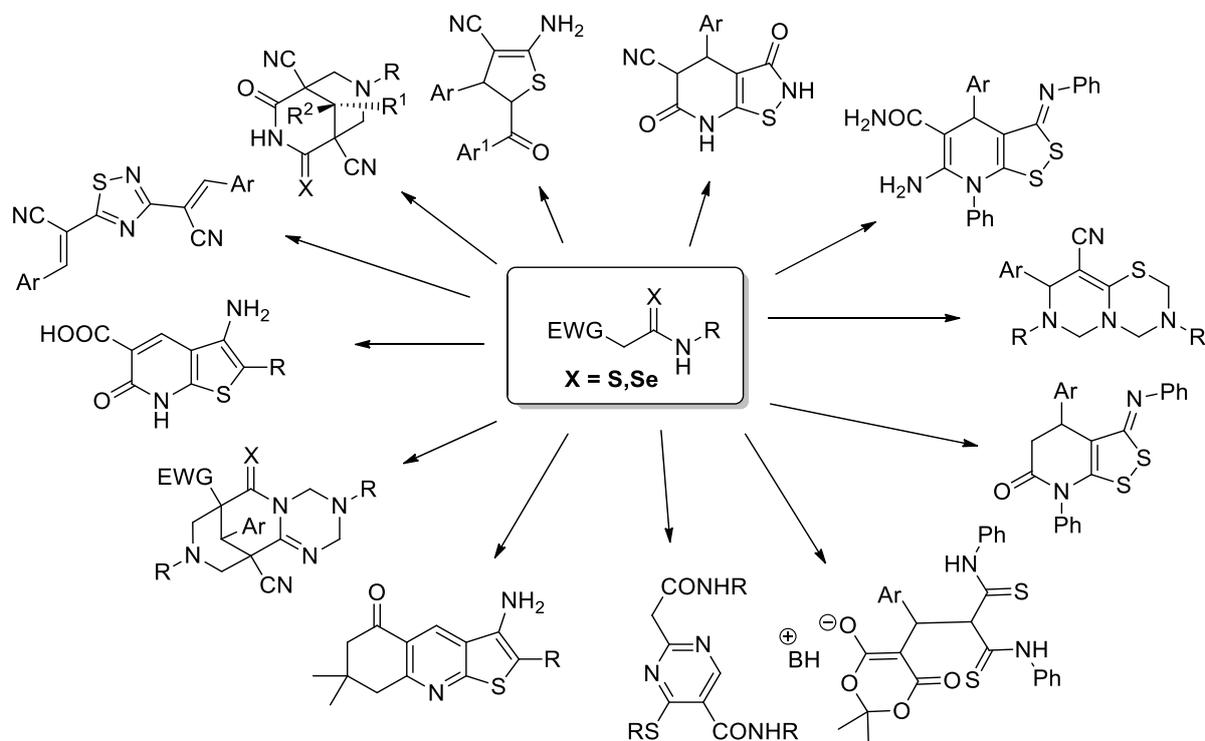
¹Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия

²Луганский государственный университет им. В. Даля, г. Луганск, Россия

³Северо-Кавказский федеральный университет, г. Ставрополь, Россия

victor_dotsenko_@mail.ru

Метиленактивные тиамиды и селеноамиды являются многофункциональными реагентами с несколькими нуклеофильными и электрофильными центрами. Они легко реагируют с широким спектром электро- и нуклеофильных агентов с образованием широкого круга N,S/Se-гетероциклов. Нами разработан ряд новых многокомпонентных каскадных реакций для получения 1,2,4-тиа(селена)диазолов, дигидротиофенов, пиримидинов, 1,3,5-тиадиазинов, 1,3,5-селенадиазинов, 3,7-диазабицикло[3.3.1]нонанов, тиено[2,3-*b*]пиридинов и [1,2]дитиоло[3,4-*b*]пиридинов. Некоторые из методов были применены для синтеза библиотек малых молекул для биологического скрининга. Будут продемонстрированы возможности этих и некоторых других превращений, обсуждаются механизмы реакций и возможности получения координационных соединений на основе описанных продуктов.



Реакции метиленактивных тиаомидов и разнообразие получаемых продуктов

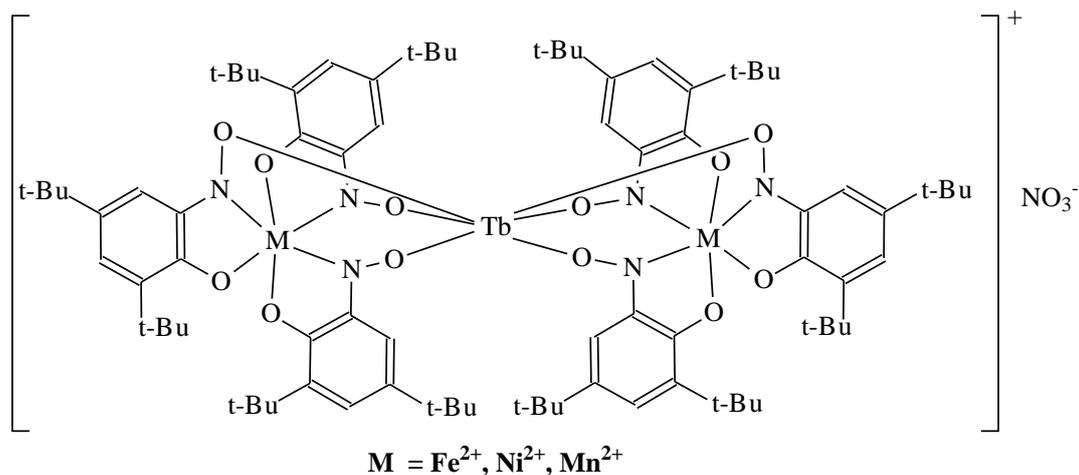
Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания рег. номер – 1023030900103-8-1.4.1, тема FREE-2023-0002.

СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ 3d-4f ТИПА НА ОСНОВЕ 4,6-ДИ-ТРЕТ-БУТИЛ-1,2-БЕНЗОХИНОН-2-МОНОКСИМА

В.И. Казачкова, И.И. Кроткий, С.Н. Любченко, И.Н. Щербаков
Южный федеральный университет, г. Ростов-на-Дону, Россия
vkazachkova@sfnedu.ru

В настоящее время отмечается растущий интерес к получению гетерометаллических координационных соединений d-f типа, что связано в первую очередь с их интересными фотофизическими и магнитными свойствами. Выделяют два основных подхода к синтезу гетерометаллических комплексов и соответственно различают метод самосборки и метод, подразумевающий использование «строительных блоков» – комплексов со свободной координационной ёмкостью, способных вступать в дальнейшее комплексообразование. В качестве таких блоков могут выступать хелаты хинон- или пиридиноксимов в *facial* изомерной форме за счёт расположения на одной грани трёх N=O групп.

Цель представленной работы заключалась в направленном синтезе гетеробиметаллических координационных соединений 3d-4f типа на основе 4,6-ди-трет-бутил-1,2-бензохинон-2-монооксимом **HL** путём реакции анионных комплексов переходных металлов *fac*-[ML₃], где M = Fe²⁺; Ni²⁺; Mn²⁺, с ионами РЗЭ (Ln = La³⁺, Sm³⁺, Eu³⁺, Gd³⁺, Tb³⁺, Dy³⁺). Используемые в качестве строительных блоков *fac*-[ML₃] комплексы получены реакцией перхлоратов соответствующих металлов с **HL** в присутствии триэтиламина.



Полученные комплексные соединения изучены методами ИК- и электронной спектроскопии. Спектры интерпретированы на основе квантово-химических расчётов.

Образование *fac*-[ML₃] сопровождается появлением интенсивных полос переноса заряда в области 450 – 900 нм, в случае комплекса марганца наблюдается появление более длинноволновой полосы с максимумом 1158 нм. В свою очередь в спектрах гетерометаллических соединений наблюдается гипсохромное смещение указанных максимумов поглощения.

В докладе будет дана интерпретация спектральных свойств полученных соединений.

СИНТЕЗ МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ГИДРОКСИАПАТИТА ИЗ БИОГЕННОГО СЫРЬЯ

Е.М. Пилунова, М.В. Папезжук, Е.С. Филимонов, А.Ю. Головкина
 Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия,
 pilunovaelizaveta@yandex.ru

Биокерамика успешно используется в медицине уже несколько десятилетий. Это становится возможным, так как костная ткань в основном состоит из гидроксиапатита (ГА) на 70%. В последнее время порошок ГА синтезируется искусственным путём с контролируемыми размерами и морфологией частиц. Производство ГА является довольно дорогостоящим, поэтому возникает необходимость поиска дешевого источника кальция для его синтеза. В настоящее время широко используются кости животных, чешуя рыб, яичная скорлупа, раковины моллюсков, мидий, улиток и устриц. Переработка этих биоматериалов предпочтительна не только как стратегия управления отходами для снижения воздействия на окружающую среду, но и экономически оправдана снижением стоимости производства.

Был получен ГА с использованием в качестве источника кальция яичной скорлупы. Скорлупа измельчалась и подвергалась высокотемпературному отжигу. В раствор гидрофосфата аммония порциями в течение 10 мин вводили 1,57 г оксида кальция, поддерживая температуру (60 °С) и рН раствора на уровне 12. Полученный раствор постоянно перемешивали в течение 1 ч при постоянном контроле температуры и рН, а после оставляли на 24 ч для старения. Затем осадок промывали горячей дистиллированной водой и высушивали в сушильном шкафу при 100 °С 1 ч.

Качественный состав образцов определяли методом ИК-спектроскопии. Характеристические полосы колебаний функциональных групп приведены в таблице. В ИК-спектрах образца ГА, высушенного при 100 °С, присутствуют пики 1412 см⁻¹, 827 см⁻¹ соотносимые с группой CO₃²⁻. ИК-спектр был зарегистрирован также после прокаливания ГА при 900 °С. Характер ИК-спектра не изменился. Это свидетельствует о том, что в результате синтеза предположительно получен карбонатзамещенный ГА. Согласно литературным данным [1], CO₃²⁻ может заместить группу PO₄³⁻ в гидроксиапатите по В – типу.

Таблица

Полосы поглощения ГА в ИК-спектре

Функциональные группы	Колебательные частоты, ν см ⁻¹
PO ₄ изгиба ν^4	602, 561
PO ₄ изгиба ν^3	1026, 962
ОН структурная	3570
CO ₃ (В-тип)	1412, 872

Морфология поверхности синтезированного гидроксиапатита изучена методом растровой электронной микроскопии.

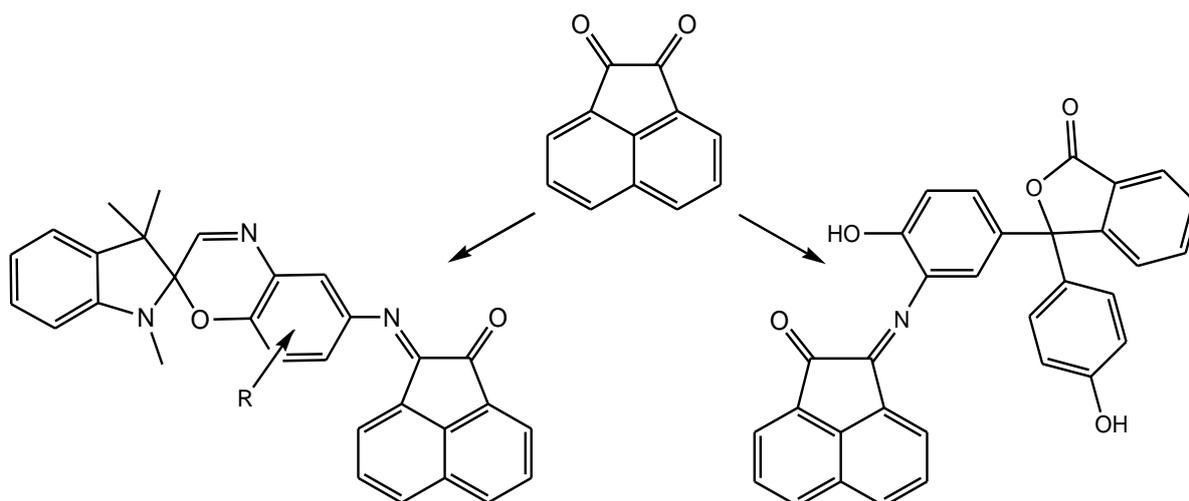
1 Eric M. Rivera Synthesis of hydroxyapatite from eggshells // Materials Letters. 1999., V. 41., P. 128 – 134.

**СИНТЕЗ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РЕДОКС-АКТИВНЫХ
ЛИГАНДОВ С ПЕРЕКЛЮЧАЕМЫМИ СВОЙСТВАМИ И
МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ НА ИХ ОСНОВЕ**

А.Н. Лукоянов, А.М. Литвинов, Г.В. Маркин, С.Ю. Кетков
Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН,
г. Нижний Новгород, Россия
anton_lukoyanov@mail.ru

Иминоаценафтоны (R-MIAN) – координационные лиганды, способные на редокс превращения без изменения структуры. Образуют стабильные координационные комплексы с большинством элементов периодической системы [1,2].

Новым направлением в исследовании является комбинация редокс-активного амино-аценафтонового фрагмента с чувствительными к рН-среде молекулами, а также с фоточувствительными красителями (см. схему).



Новые классы редокс-активных иминоаценафтонов с фоточувствительными и рН-активными заместителями

В работе представлены методы их получения и спектральные характеристики лигандов и комплексов на их основе.

Работа выполнена при финансовой поддержке - РФФ, проект 23-23-00474.

1. Razborov D. A., Lukoyanov A. N., Makarov V. M., Samsonov M. A., Fedushkin I. L. Complexes of gallium(III), antimony(III), titanium(IV), and cobalt(II) with acenaphthenequinonimine // Russ. Chem. Bull. 2015., V. 64., № 10., P. 2377 – 2385.

2. Lukoyanov A.N., Romashev N.F., Komlyagina V.I., Kokovkin V.V., Cherkasov A.V., Gushchin A.L. Reactions of Palladium(II) Chloride with Monoiminoacenaphthenones // Russ. J. Coord. Chem., 2023., V. 49, № 12., P. 800 – 806.

МАКРОГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ, НЕСУЩИЕ ФРАГМЕНТЫ 2(5H)-ФУРАНОНА: СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ

Э.С. Раббаниева¹, Л.Т. Хоанг¹, Д.П. Герасимова², Г.Р. Тимербаева¹,
О.А. Лодочникова^{1,2}, А.М. Хабибрахманова¹, А.Р. Курбангалиева¹

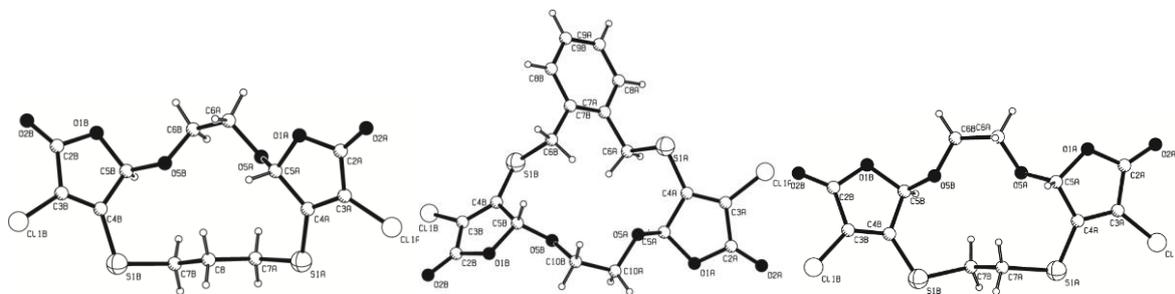
¹Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань, Россия

²Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр РАН», г. Казань, Россия
enzhe1999@gmail.com

Гетероциклические соединения ряда 2(5H)-фуранона весьма разнообразны, востребованы в органическом синтезе и проявляют широкий спектр практически полезных свойств. 2(5H)-Фураноновое звено как структурный фрагмент присутствует в самых различных биологических системах, а соединения, полученные на его основе, проявляют многочисленные виды биологической активности. Данная работа посвящена разработке методов синтеза новых типов серосодержащих макрогетероциклических систем на основе производных 2(5H)-фуранона и различных бинуклеофильных реагентов. Целевые оксатиамacroциклы, несущие ненасыщенный лактонный фрагмент, представляют несомненный интерес с точки зрения изучения их комплексообразующих и экстракционных свойств по отношению к ионам тяжелых и переходных металлов.

В качестве прекурсоров в синтезе макрогетероциклических соединений исследованы *бис*-тиоэфиры и *бис*-эфиры, полученные из 5-гидрокси-3,4-дихлор-2(5H)-фуранона, в молекулах которых два лактонных цикла соединены посредством фрагмента алифатического диола, дитиола или региоизомерного фенилендиметантиола по атомам углерода C(4) или C(5) пятичленного кольца.

Для создания оксатиамacroциклов использован синтетический подход, основанный на взаимодействии дигалогенидов с дитиолами в присутствии карбоната цезия в условиях высокого разбавления в диметилформамиде. В результате синтезирована серия новых оксатиамacroциклов, содержащих фрагмент 2(5H)-фуранона с разным размером макроциклической полости. Строение полученных соединений подтверждено методами спектроскопии ИК, одномерной и двумерной спектроскопии ЯМР, состав подтвержден методом масс-спектрометрии высокого разрешения. В ряде случаев целевые макроциклы выделены в виде индивидуальных *мезо*- и *dl*-диастереомеров, их молекулярная и кристаллическая структура охарактеризована методом рентгеноструктурного анализа (см. рисунок).



Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-73-00261, <https://rscf.ru/project/24-73-00261/>.

**НОВАЯ СТРУКТУРА СТАТЕЙ ПО ХИМИИ
И УСЛОВИЯ БЫСТРОЙ ПУБЛИКАЦИИ В ЖУРНАЛЕ
«ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК. СЕРИЯ ХИМИЧЕСКАЯ»
(RUSSIAN CHEMICAL BULLETIN)**

Н.В. Рыжакова, Г.Н. Коннова

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

izvan@ioc.ac.ru

Журнал издается на русском и английском языках. Издателем английской версии остается издательство Springer and Business Media LLC. Журнал выходит в электронном и печатном виде. Электронная русскоязычная версия доступна на сайте e-library (www.elibrary.ru), англоязычная – на сайте Springer (<http://link.springer.com/journal/11172>). Ежегодно публикуется не менее 350 статей из 130 российских и зарубежных научных центров.

Журнал включен в список ВАК, индексируется и реферируется ведущими реферативными журналами, в том числе Science Citation Index, SCOPUS, ChemWeb и др. Импакт-фактор составляет 1,7.

Высокое качество статей достигается в результате тщательного отбора материала путем двойного рецензирования и научного редактирования. Хорошо подготовленные статьи публикуются за 2 – 4 месяца.

В журнале публикуются обзоры, аналитические и исследовательские статьи, а также краткие сообщения. Тематика журнала охватывает все направления химической науки, в том числе кристаллохимию, и смежных областей.

Журнал не публикует работы по частным и сугубо прикладным вопросам.

С 2023 г. в публикациях перед списком литературы приводятся разделы «Благодарности» (если есть), «Финансирование», «Соблюдение этических норм», «Конфликт интересов». Правила и примеры оформления новых разделов размещены на сайте журнала: <http://www.russchembull.ru>.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ГЕПТАЯДЕРНЫХ ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ ЛАНТАНОИДОВ С КОБАЛЬТОМ И АМИНОКИСЛОТАМИ

Д.Д. Семешкина, В.Д. Долженко

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, г. Москва, Россия
semeshkina.d@gmail.com*

Полиядерные $3d-4f$ гетерометаллические комплексы редкоземельных элементов (РЗЭ) с кобальтом представляют большой интерес как потенциальные молекулярные магнетики, люминесцентные материалы, прекурсоры для синтеза сложных оксидов. Для дизайна таких комплексов необходимы лиганды, содержащие донорные атомы разных типов с точки зрения теории ЖМКО, которые будут способствовать направленной самосборке гетерометаллического комплекса. Этому требованию отвечают природные α -аминокислоты, которые содержат донорные атомы азота и кислорода, расположенные на оптимальном удалении друг от друга для образования пятичленного хелатного кольца в комплексах с металлами.

Наиболее распространены аминокислотные $3d-4f$ гетерометаллические комплексы с соотношением $Ln : M = 1 : 6$, среди них описано большое число комплексов с никелем и медью, тогда как комплексы с кобальтом представлены всего лишь в трёх работах. Исследователи указывают на сложность в получении комплексов с Co из-за его склонности к окислению.

В данной работе предложен новый ступенчатый подход к синтезу таких комплексов, отличающийся от традиционных one-pot методик большей предсказуемостью результатов, быстротой проведения и высокими выходами целевых соединений. В результате оптимизации условий синтеза получены серии комплексов $[LnCo_6(AA)_{12}](X)_3$ ($Ln = La, Ce, Pr$; $AA = Leu, Ile, Phe$; $X^- = PF_6^-, Cl^-, BF_4^-, ClO_4^-, NO_3^-$) охарактеризованные методами ЭСДО, ИК, РФА, РСА и ICP-MS.

**ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА, СТРОЕНИЯ И СВОЙСТВ
МАГНИТОУПРАВЛЯЕМЫХ КОМПЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ
ПОЛИМИНЕРАЛЬНЫХ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ МАТРИЦ,
МОДИФИЦИРОВАННЫХ НАНОРАЗМЕРНЫМИ Fe_xO_y ЧАСТИЦАМИ,
ЛИГИРОВАННЫХ ИОНАМИ КОБАЛЬТА**

В.В. Дубас^{1,2,3}, И.В. Алексахин^{2,3}

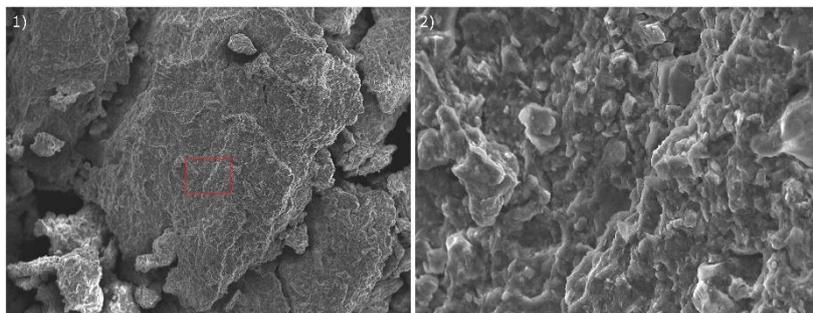
*¹Институт биологии южных морей им. А.О. Ковалевского РАН,
г. Севастополь, Россия*

*²Карадагская научная станция им. Т.И. Вяземского – природный заповедник РАН,
г. Феодосия, Россия*

*³Крымский федеральный университет им. В.И. Вернадского, г. Симферополь, Россия
victoriadubas.VD@gmail.com, aligor@rambler.ru*

Подобные магнитоуправляемые композиты в последние годы активно рассматриваются в качестве сорбентов из природных сред. Одним из перспективных направлений в использовании композита с заданными магнитными свойствами может быть избирательная сорбция брома из верхних плодородных слоев почв, поступающего в результате применения удобрений, пестицидов и инсектицидов.

В качестве полиминеральных алюмосиликатных матриц использовали природные глинистые отложения, обедненные соединениями карбоната кальция. Синтез магнитных кобальтозамещенных Fe_xO_y частиц производили в присутствии полиминеральной матрицы методом соосаждения по несколько оптимизированной методике: соосаждение катионов Fe(III)/Fe(II) и Co(II) производили в соотношении 2:1:0,5 в водном растворе содержащем алюмосиликатный мелкодисперсный порошок с добавлением аммиака при тщательном перемешивании. Получаемый таким образом композит в сравнении с [1] приобретает несколько улучшенные магнитные свойства, также подтверждаемые с помощью измерений ФМР. При этом, отличительной особенностью является отсутствие на снимках СЭМ (см. рисунок) частиц кубической сингонии, характерной для магнетита и его модификаций.



СЭМ образца синтезированного магнитоуправляемого композита: 1) измеряемый диапазон 500 мкм, 2) измеряемый диапазон 50 мкм

EDX-исследование поверхности избранных участков композита свидетельствует о наличии и варьировании в широких пределах в составе образца катионов Fe – 3,5 – 16,1 масс.%, Co – 0,2 – 0,8 масс.%, Si – 3,8 – 32,3 масс.%, O – 52,3 – 54,0 масс.%. Помимо основных элементов регистрируются Al, K, Mn, Ti, C.

1. Dubas V.V., Aleksashkin I.V., Semuk E.Yu., Polulyakh S.N. Magnetic characteristics of a nanocomposite based on natural polymineral layered aluminosilicates doped with Fe_xO_y // International Conference Functional Materials ICFM-2023, Foros, Crimea, Foros: 2023., P. 133 – 134.

**СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИПИРРОМЕТЕНАТОВ
БОРА(III), СОДЕРЖАЩИХ АЛКИЛЬНЫЕ
И АРОМАТИЧЕСКИЕ ЗАМЕСТИТЕЛИ**

Е.Е. Молчанов¹, Ю.С. Марфин^{1,2}

¹*Ивановский государственный химико-технологический университет,
г. Иваново, Россия*

²*Тихоокеанский государственный университет, г. Хабаровск, Россия
evgenmolch@mail.ru*

С начала XXI века борфторидные комплексы дипирролилметена или BODIPY привлекают значительное внимание исследователей. Из множества органических люминофоров соединения данного семейства выделяет ряд свойств, среди которых стоит отметить высокий квантовый выход люминесценции, высокий коэффициент экстинкции, а также возможность настройки спектральных характеристик путем химической функционализации структуры молекулы BODIPY. В связи с этим целью данной работы стало установление закономерностей влияния особенностей молекулярной структуры и природы среды на спектрально-люминесцентные свойства и прикладной потенциал люминофоров BODIPY, функционализированных ароматическими заместителями. Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- разработка методик направленного синтеза, получение и структурная идентификация серии комплексов BODIPY, различающихся количеством доменов BODIPY в составе молекулы, природой центрального гетероатома, заместителями в ядре BODIPY и протяженностью π -электронной системы люминофоров;
- экспериментальное определение спектральных характеристик BODIPY-люминофоров в условиях варьирования сольватного окружения и концентрации соединений, установление и анализ влияния природы растворителя на свойства исследуемых соединений;
- теоретический сравнительный анализ спектральных характеристик исследуемых BODIPY методами квантовой химии;
- сравнительный анализ возможностей использования полученных в работе новых соединений класса BODIPY для решения прикладных задач.

Авторы выражают благодарность за использование услуг и возможностей Центра коллективного пользования научным оборудованием Ивановского государственного химико-технологического университета (при поддержке Министерства науки и высшего образования). Центр коллективного пользования научным оборудованием «Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований». Грант «Образование Российской Федерации» № 075-15-2021-671.

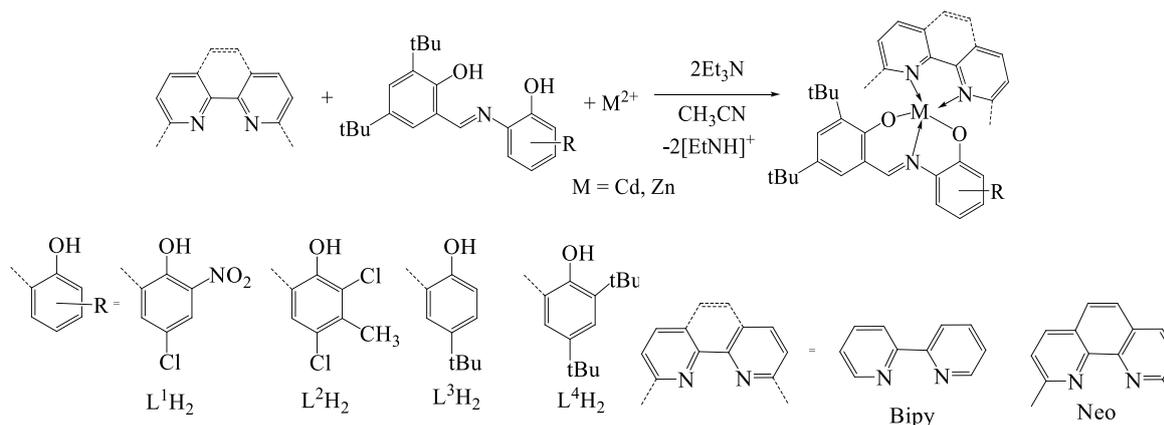
СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ Cd(II) И Zn(II) С ТРИДЕНТАТНЫМИ O,N,O'-ДОНОРНЫМИ ОСНОВАНИЯМИ ШИФФА

К.Д. Пашаева¹, Н.П. Поморцева¹, Н.Т. Берберова¹,
И.Л. Еременко², И.В. Смолянинов¹

¹Астраханский государственный технический университет, г. Астрахань, Россия

²Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, г. Москва, Россия
ogorodnikova1503@rambler.ru

В работе в ходе обменной реакции были получены новые гетеролигандные комплексы кадмия(II) и цинка(II), содержащие нейтральные N,N'-хелатирующие лиганды и тридентатные O,N,O'-донорные основания Шиффа, изучено их строение и фотофизические свойства.



(L¹)Cd(Bipy), (L¹)Cd(Neo), (L²)Cd(Bipy), (L²)Cd(Neo), (L³)Cd(Bipy), (L³)Cd(Neo), (L⁴)Zn(Bipy), (L⁴)Zn(Neo), (L⁵)Zn(Bipy), (L⁵)Zn(Neo), (L⁶)Zn(Bipy), (L⁶)Zn(Neo)

Выход комплексов варьировался от 31 до 70%. Соединения были полностью охарактеризованы с помощью методов ¹H и ¹³C ЯМР-, ИК-спектроскопии, элементного анализа. Молекулярное строение ряда комплексов было подтверждено методом рентгеноструктурного анализа. Комплексы цинка(II), кадмия(II) являются молекулярными соединениями. Изучены фотофизические свойства соединений в растворе.

Для исследуемых комплексов кадмия и цинка в УФ-видимом диапазоне спектра наблюдаются две или три полосы поглощения с интенсивным максимумом в области 438 – 497 нм. Наибольшее смещение максимума поглощения в длинноволновую область характерно для комплексов 1, 2, 7 и 8 с электроноакцепторной нитрогруппой. Введение донорных заместителей в основание Шиффа способствует, наоборот, гипсохромному сдвигу λ_{max} в видимой области спектра для комплексов 3, 4, 9 и 10. Рассчитанные значения энергетической щели для комплексов наблюдаются в узком диапазоне от 2,49 до 2,84 эВ. Соединения 3, 9 – 12 обладают флуоресцентной активностью (λ_{возб} = 340 нм, эмиссионные полосы в диапазоне 412 – 542 нм, квантовый выход 3 – 69% относительно сульфата хинина). Это даёт возможность разработки люминесцентных материалов на основе исследуемых координационных соединений.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 22-13-00118).

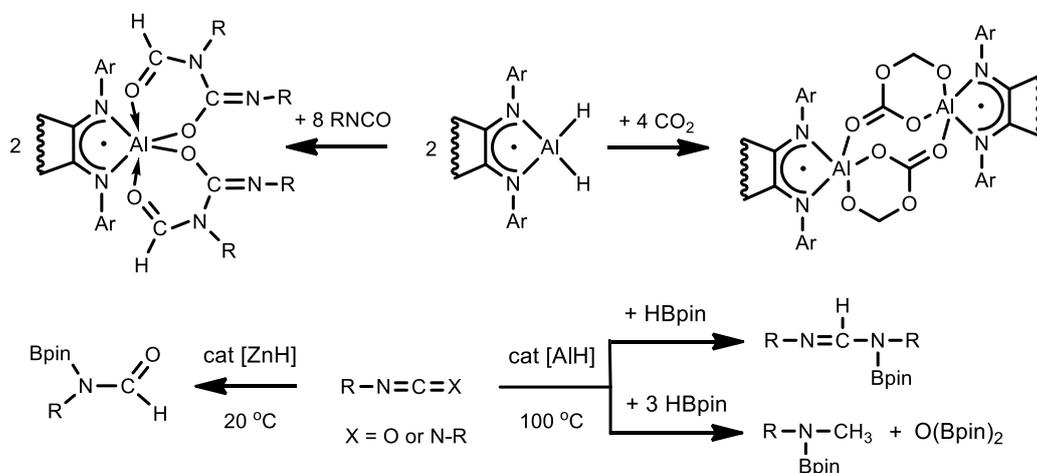
ДИИМИНОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ НЕПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ДЛЯ ТРАНСФОРМАЦИИ ГЕТЕРОКУМУЛЕНОВ

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

*Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН,
г. Нижний Новгород, Россия
skatova@iomc.ras.ru*

В последнее время внимание ученых все более привлекает использование для трансформации гетерокумуленов (CO₂, изо(тио)цианатов, карбодиимидов, кетенов и др.) с целью их использования в качестве ценного химического сырья коммерчески доступных комплексов металлов главных подгрупп.

Нами продемонстрированы уникальные примеры связывания диоксида углерода и его изоэлектронных аналогов аценафтен-1,2-дииминовыми (bian) комплексами элементов 2 и 13 групп, в частности, обратимое циклоприсоединение CO₂ [1] и изо(тио)цианатов [2] к диалану (dpp-bian)Al–Al(dpp-bian), образование карбоксамидных производных через гидросочетание изоцианатов на гидридах алюминия, восстановление диоксида углерода до диолятных и карбонатных производных гидридами алюминия [3]. Реализовано селективное каталитическое гидроборирование диоксида углерода, изоцианатов и карбодиимидов в присутствии гидридов/оксидов цинка и алюминия с bian лигандами различной пространственной загрузки [4].



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

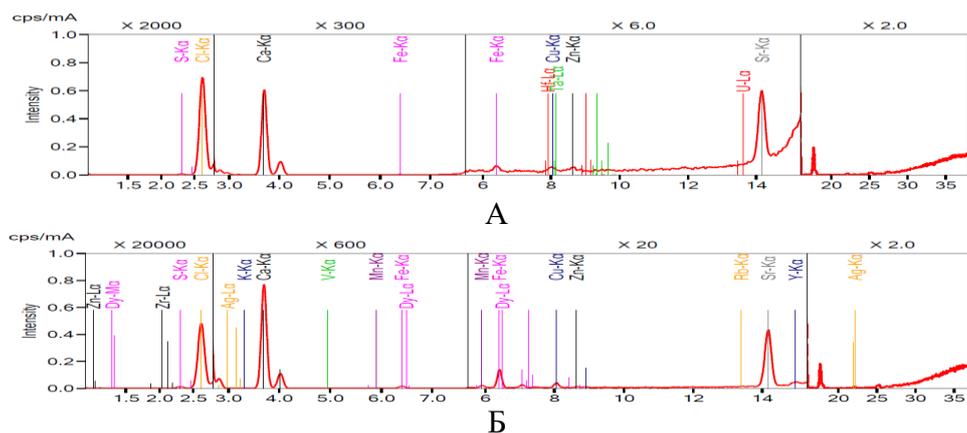
1. Koptseva T.S., Sokolov V.G., Ketkov S.Yu., Rychagova E.A., Cherkasov A.V., Skatova A.A., Fedushkin I.L., // Chem. Eur. J. 2021., V.27., P. 5745.
2. Dodonov V.A., Chen W., Zhao Y., Skatova A.A., Roesky P.W., B. Wu, Yang X.J., Fedushkin I.L. // Chem. Eur. J. 2019., V. 25., № 35., P. 8259.
3. Koptseva T.S., Moskaev M.V., Skatova, A.A., Rummyantsev R.V., Fedushkin I. L. // Inorg. Chem. 2022., V.61., P. 206.
4. Koptseva T.S., Skatova A.A., Moskaev M.V., Rummyantsev R.V., Fedushkin I.L. // Dalton Trans. 2024., V. 53., P. 4643.
5. Koptseva T.S., Bazanov A.A., Skatova A.A., Moskaev M.V., Baranov E.V., Fedushkin I.L. // Organometallics. 2024., in press.

ИНФРАКРАСНО-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ЖИДКИХ ОТХОДОВ СОДОВОГО ЗАВОДА

Ф.И. Абдиева, А.А. Набиев, З.А. Сманова

*Национальный университет Узбекистана им. Мирзо Улугбека, г. Ташкент, Узбекистан
firuzaanalitika@gmail.com*

В современных условиях вопрос защиты окружающей среды стал особенно острым во всем мире. Значительное воздействие оказывается на окружающую среду из-за влияния вредных промышленных отходов. Очистка отходов и дистиллерной жидкости производства кальцинированной соды имеет большое значение. Мировое производство соды составляет 50 миллионов тонн в год. В настоящее время производство и получение кальцинированной соды в мире основано на четырех методах. Первым по важности методом аммиака является метод Сольвея [1]. Кунградский содовый завод – единственное предприятие в Средней Азии, производящее соду по методу Сольвея. Кунградский содовый завод расположен в селе Элебад Республики Каракалпакстан. Уникальная технология производства завода состоит из нескольких сложных этапов [2]. Метод Сольвея недорог, широко доступен. Реакции проводятся при низких температурах и давлении, близком к атмосферному. Но основным недостатком метода Сольвея является образование большого количества жидких отходов, называемых дистиллерной жидкостью. В настоящее время все страны, производящие соду аммиачным методом, имеют проблемы с утилизацией отходов. Основной целью нашей научно-исследовательской работы является изучение химического состава, физико-механических свойств дистиллерной жидкости отходов содового завода. Для исследования мы использовали ИК-Фурье-спектрометр производства Японии, Shimadzu «IRAffinity-1», высокоэффективный энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный спектрометр – Япония, Rigaku NEX CG EDXRF и дистиллерная жидкость (фильтрат), осадок дистиллерной жидкости.



Элементный анализ: А – Фильтрат дистиллерной жидкости;
Б – осадок дистиллерной жидкости

1. Касьянов В.К., Портнова Н.В., Аверина Ю.М., Меньшиков В.В., Стрельникова А.С. Методы переработки дистиллерной жидкости как отхода производства кальцинированной соды аммиачным способом // Sciences of Europe (Praha, Czech Republic). 2018., Т. 28., С.12 – 15.
2. Abdieva F.I., Nabiev A.A. “Analysis of the chemical composition and infrared-spectroscopic Analysis of soda waste of Kungirat // Austrian Journal of Technical and Natural Sciences. 2022., P.18 – 23.

**КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ Cu(II) и Zn(II)
С 5-(4-МЕТОКСИФЕНИЛ)-1,3,4-ОКСАДИАЗОЛ-2-АМИНОМ**

*И.А. Меркулова, Н.В. Пащевская, А.В. Беспалов, В.В. Доценко
Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия
imerk171@gmail.com*

Координационные соединения оксадиазолов широко применяются в медицинской химии, материаловедении, используются при разработке лекарств и люминофоров. Во многих исследованиях гетероциклы оксадиазолов продемонстрировали низкую токсичность.

Синтез комплексных соединений проводили путем взаимодействия спиртовых растворов лиганда, полученного по методике [1], и хлорида металла в мольном соотношении 2 : 1 с кипячением с обратным холодильником в течение 2 часов. После чего полученные растворы оставляли кристаллизоваться. Согласно результатам гравиметрического, комплексонометрического анализов, титрованию по методу Мора и электронной спектроскопии комплексные соединения отвечают следующему составу: $[\text{Cu}(\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_3)_2\text{Cl}_2]$, $[\text{Zn}(\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_3)_2\text{Cl}_2]$.

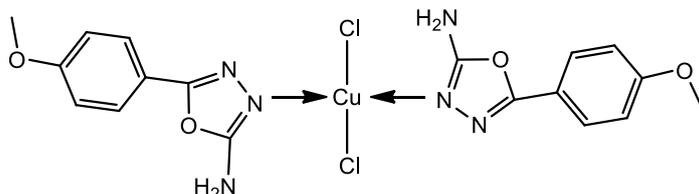


Рис. 1 Строение комплекса $[\text{Cu}(\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_3)_2\text{Cl}_2]$

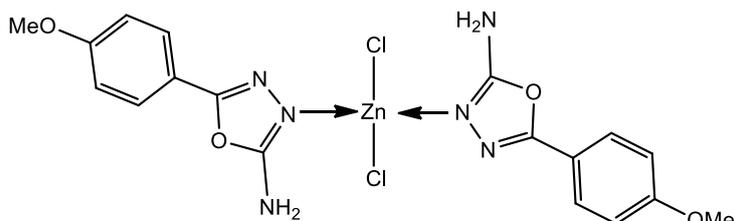


Рис. 2 Строение комплекса $[\text{Zn}(\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_3)_2\text{Cl}_2]$

По данным экспериментальных и расчётных ИК-спектров было установлено, что лиганд координируется к металлу атомом азота, так как наблюдается смещение полос поглощения amino- и иминогрупп. Координация происходит по третьему атому оксадиазольного кольца, а не по четвёртому, исходя из разницы в стабильности между соединения по энергии Гиббса, которая составила -52 кДж/моль для комплекса $[\text{Cu}(\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_3)_2\text{Cl}_2]$ и -68 кДж/моль для $[\text{Zn}(\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_3)_2\text{Cl}_2]$.

1. Gourav G., Rohit P., Rohit B. Design, synthesis, and pharmacological evaluation of aryl oxadiazole linked 1,2,4-triazine derivatives as anticonvulsant agents // Med. Chem. Res. 2022., V. 31., № 5., P. 781 – 793.

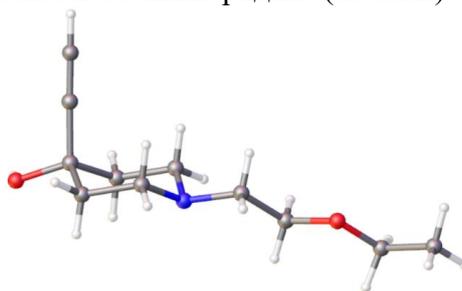
ИЗУЧЕНИЕ 1-(2-ЭТОКСИЭТИЛ)-4-ЭТИНИЛ-4-ГИДРОКСИПИПЕРИДИНА
МЕТОДОМ РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА

У.С. Кемельбеков^{1,2} Т.Е. Жаркынбек¹, В.К. Ю¹

¹Южно-Казахстанская медицинская академия, г. Шымкент, Казахстан

²Институт химических наук им. А.Б. Бектурова, г. Алматы, Казахстан
u.kemelbekov@skma.kz

Одной из наиболее важных задач современной фармации и медицины является ликвидация и профилактика болевого синдрома. Решением такой задачи является обезболивание путем применения химических веществ. Разработка новых обезболивающих препаратов остается в топе проблем медицинской химии. Налаженный синтез и доступность сырья 1-(2-этоксипиперидин)-4-этинил-4-гидрокси- (см. рисунок) позволили получить ряд новых активных анестезирующих препаратов, одним из которых является гидрохлорид 1-(2-этоксипиперидин)-4-этинил-4-бензоилокси- (казкаин).



Визуальное представление 1-(2-этоксипиперидин)-4-этинил-4-гидрокси-

Чистый 1-(2-этоксипиперидин)-4-этинил-4-гидрокси- кристаллизуется в тетрагональной системе пространственной группы $P4_2/n$ с геометрическими параметрами $a/\text{Å} - 19,5698(2)$, $b/\text{Å} - 19,5698(2)$, $c/\text{Å} - 6,22610(10)$; $\alpha^\circ - 90$, $\beta^\circ - 90$, $\gamma^\circ - 90$. Получены производные, имеющие у атома C4: заместители ($C\equiv CH$, $C\equiv CCH=CH_2$, $C\equiv CPh$) и арильные остатки ($OCOCN_3$, $OCOC_2H_5$, $OCOPh$). Наиболее эффективным оказался гидрохлорид 1-(2-этоксипиперидин)-4-этинил-4-бензоилокси- (казкаин) [1]. Параметры элементарных ячеек и интенсивности получены на дифрактометре XtaLAB Synergy, Single source at home/near, оборудованном детектором Hybrid Pixel Array Detector «HyPix3000» ($CuK\alpha$, $\lambda = 1,54184 \text{ Å}$). Структура расшифрована и уточнена прямым методом по комплексу программ SHELXL 2019/3 и Olex2 1.5. Положения атомов водорода рассчитаны геометрически и уточнены по модели наездника с $U_{\text{изо}} = nU_{\text{экр}} \text{ несущего атома}$ ($n = 1.5$ для метильных групп, $n=1.2$ для остальных атомов водорода). Структура уточнена по F^2 полноматричным МНК в анизотропном приближении для неводородных атомов. Координаты атомов и другие параметры структуры депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC 2297240 или http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif). Молекулярная визуализация, графика и упаковка в элементарной ячейке выполнены с помощью программ ORTEP-3 и PLATON.

Работа выполнена в рамках финансирования научного проекта AP19675500 Министерством науки и высшего образования Республики Казахстан.

1. Kemelbekov U.S., Hagenbach A., Lentz D., Imachova S.O., Pichkhadze G.M., Rustembekov Z.I., Beketov K.M., Praliev K.D., Gabdulkhakov A., Guskov A. et al. Pharmacology and structures of the free base of the anaesthetic kazcaine and its complex with β -cyclodextrin // J. Incl. Phenom. Macrocy. Chem. 2010., V. 68., P. 323 – 330.

ВОЗМОЖНОСТИ АКТИВАЦИИ МАЛЫХ МОЛЕКУЛ КОМПЛЕКСАМИ БИДЕНТАТНЫХ КИСЛОТ ЛЬЮИСА ЭЛЕМЕНТОВ 13 ГРУППЫ

И.В. Казаков, А.С. Лисовенко, П.И. Кудина, Е.В. Глухович

Санкт-Петербургский государственный университет, г. Санкт-Петербург, Россия

i.v.kazakov@spbu.ru

Бидентатные кислоты Льюиса могут выступать как катализаторы [1], компоненты высокомолекулярных комплексов [2] и селективных систем хозяин-гость [3]. Как правило, синтез бидентатных кислот представляет собой сложную задачу с получением достаточно слабых кислотных центров на основе алкилпроизводных $-ER_2$ ($E = B-Ga$). Нами был реализован синтетический подход, заключающийся во взаимодействии сильной кислоты Льюиса $B(C_6F_5)_3$ с диолами в среде неводных растворителей с последующим элиминированием пентафторбензола при нагревании:



Бидентатные кислоты $R[OB(C_6F_5)_2]_2$ выделены в чистом виде и охарактеризованы методами ЯМР- и ИК-спектроскопии, рентгеноструктурного анализа монокристаллов. Квантово-химические расчеты сродства к фторид-иону (FIA) показали, что значения для $R[OB(C_6F_5)_2]_2$ больше, чем для исходного $B(C_6F_5)_3$. Это позволяет рекомендовать синтетический подход для получения полидентатных суперкислот Льюиса.

При взаимодействии сильных кислот Льюиса со стерически загруженными основаниями Льюиса может наблюдаться образование разведенных Льюисовых пар (Frustrated Lewis Pairs, FLP) выступающих в качестве активаторов водорода и других малых молекул [4]. Бидентатные кислоты $R[OB(C_6F_5)_2]_2$ могут выступать в качестве компонента разведенных Льюисовых пар с тритретбутилфосфином, что было показано методом ЯМР. Комплексы $R[OB(C_6F_5)_2]_2$ с пиразином или 3,3'-бипиридином могут образовывать напряженные циклические структуры, также выступающие в роли разведенных Льюисовых пар. Проведенные квантово-химические расчеты указывают неактивность комплексов $R[OB(C_6F_5)_2]_2 \cdot LL$ ($LL = \text{пуз}, 3,3'\text{бипу}$) для активации молекул водорода и монооксида углерода, что также подтверждается результатами ЯМР-спектроскопии. Исследование показало, что активация малых молекул комплексами бидентатных кислот возможна при оптимизации размеров и напряженности цикла.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда 23-23-00597. Авторы выражают благодарность ресурсным центрам СПбГУ «Магнитно-резонансные методы исследования», «Рентгенодифракционные методы исследования» и «Вычислительный центр».

1. Kessler S.N., Neuburger M., Wegner H.A., Bidentate Lewis acids for the activation of 1,2-diazines – a new mode of catalysis // *Eur. J. Org. Chem.* 2011., P. 3238 – 3245.
2. Horstmann J., Hyseni M., Mix A., Neumann B., Stammeler H.-G., Mitzel N.W., From bidentate gallium Lewis acids to supramolecular complexes // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2017., V. 56., P. 1 – 6.
3. Niermeier P., Blomeyer S., Bejaoui Y.K.J., Beckmann J.L., Neumann B., H.-G., Mitzel N.W., Bidentate boron-Lewis acids – selectivity in host-guest complex formation // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2019., V. 58., P. 1965 – 1969.
4. Lam J., Szkop K. M., Mosaferi E., Stephan D. W., FLP catalysis: main group hydrogenations of organic unsaturated substrates., 2019, // *Chemical Society Reviews.* V. 48., № 13., P. 3592 – 3612.

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ЕВРОПИЯ(III) С ХЛОРИНОМ Е6 ПО ДАННЫМ ИК-, РФЭС- И ЛЮМИНЕСЦЕНТНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

*Н.И. Стеблевская, М.В. Белобелецкая, М.А. Медков
Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток, Россия,
stblevskaya@ich.dvo.ru*

Комплексообразование европия с фотодитазином (димеглюмин хлорин Е6, ФД) – фотосенсибилизатором в методе фотодинамической терапии, при добавлении хлорида европия к ФД подтверждается как методами ИК- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), так и сравнительным спектрально-люминесцентным исследованиями. Об образовании комплексных соединений европия с ФД свидетельствуют не только значительные изменения в характере расщепления штарковских компонент иона Eu^{3+} и в положении полос переходов по сравнению с этими характеристиками в спектрах люминесценции иона Eu^{3+} в водном растворе хлорида европия, так и исходного раствора ФД, но и значительный рост относительной интенсивности люминесценции. При постепенном добавлении к раствору фотодитазина водного раствора хлорида европия в различных мольных отношениях происходят изменения в положении полос переходов и распределении интенсивностей полос в спектрах люминесценции иона Eu^{3+} . При этом в спектрах люминесценции растворов при увеличении соотношения $\text{Eu} : \text{ФД}$ от 3 : 1 до 10 : 1 регистрируются характерные для иона Eu^{3+} полосы в области ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_j$ ($j = 0, 1, 2, 3, 4$) переходов. Максимум люминесценции Eu^{3+} приходится на ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_{2,4}$ переходы.

Сравнительный анализ спектрально-люминесцентных характеристик европия в растворах в присутствии фотодитазина и твердого образца комплексного соединения, выделенного из раствора при $\text{pH} = 7,3$ и соотношении $\text{Eu} : \text{ФД} = 10 : 1$, показывает значительное сходство в положении полос переходов и интенсивностей линий по переходам ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_j$. Данные элементного анализа указывают на образование комплексного соединения европия с ФД с соотношением в нем $\text{Eu} : \text{ФД} = 1:1$. Присутствие в комплексе, по данным РФЭС, двух форм азота в пиррольной и аза-группе, аналогичных азотам в исходном лиганде, характеризует неэквивалентность связей $\text{Eu}-\text{N}$, а наличие в спектре $\text{O}1s$ низкоэнергетической компоненты в области 531 эВ может указывать на координационную связь европия с кислородом.

С учетом сложного строения молекулы ФД, наличия в его составе нескольких координационных центров: шести кислородов в составе трех карбоксильных групп и четырех азотов в порфириновом кольце, а также значения координационного числа европия, который обычно больше шести, вероятно предположить возможность реализации в комплексных соединениях с ФД разных способов присоединения ионов Eu^{3+} к лиганду, в том числе образования димерных или полимерных комплексов, в которых в качестве мостиковых групп выступают карбоксилат-ионы

Полосы люминесценции $\lambda \sim 400 - 700$ нм растворов и твердого образца перекрываются с полосами поглощения ФД, что приводит к увеличению передачи энергии возбуждения фотодитазину при возбуждении УФ светом. Комбинированный препарат из соли европия в сочетании с фотосенсибилизатором – ФД может быть использован для направленного подведения светового излучения к фотодитазину при возбуждении УФ-светом, что приведет к более эффективному образованию реактивных форм кислорода и может быть перспективным для использования в методе наружной фотодинамической терапии.

КАРБОКСИЛАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ПЛАТИНЫ(II) С МОНО- И БИДЕНТАТНЫМИ N-ДОНОРНЫМИ ЛИГАНДАМИ

И.А. Якушев, М.В. Панина, М.Н. Варгафтик

*Институт общей и неорганической химии им. П.Н.С. Курнакова, г. Москва, Россия
cs68@mail.ru, ilya.yakushev@igic.ras.ru*

Моноядерные карбоксилатные соединения платины с N-донорными лигандами представляют интерес с точки зрения координационной химии, и для ряда практически важных применений – в качестве катализаторов, фотоактивных материалов, веществ с цитостатическими свойствами, реагентов для синтеза полиядерных гетерометаллических комплексов. В отличие от хорошо изученных хлоридных аналогов, карбоксилатные соединения платины обладают значительно большей растворимостью в водных и органических средах, а введение различных карбоксилатов RCOO⁻ позволяет дополнительно изменять свойства комплексов. В настоящее время разработаны синтетические подходы для синтеза комплексов платины(II) с дикарбоновыми алифатическими кислотами [1], при этом получение соединений с одноосновными кислотами (уксусной, пивалиновой и т.д.) затруднено и сопровождается низкими выходами. В работе предложен новый метод синтеза широкого круга подобных соединений с различными карбоновыми кислотами и лигандами, при этом в качестве исходных соединений для синтеза используются легкодоступные катионно-анионные комплексы платины [2] (см. рисунок 1). Установлено, что термообработка в условиях пониженного давления или в среде расплавов карбоновых кислот приводит к комплексам молекулярного строения [PtPy₂(OOCR)₂] с выходом до 90%. Структура полученных соединений установлена методом рентгеноструктурного анализа (см. рисунок 2).

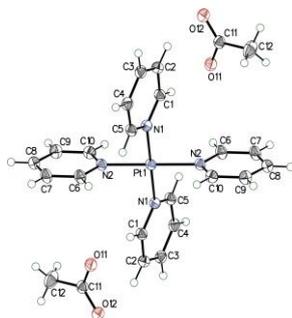


Рис. 1. Молекулярная структура катионно-анионного комплекса платины [PtPy₄](OOCMe)₂

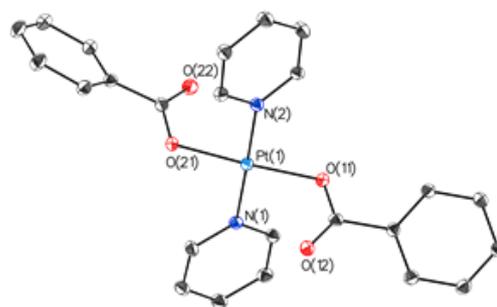


Рис. 2. Молекулярная структура [PtPy₂(OOCPh)₂]

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

1. Dimitrijević Stojanović M.N., Franich A.A., Jurišević M.M. *et al.* Platinum(II) complexes with malonic acids: Synthesis, characterization, in vitro and in vivo antitumor activity and interactions with biomolecules // *J. Inorg. Biochem.* 2022., V. 231., P. 111773.
2. Yakushev I.A., Nesterenko M.Yu., Dorovatovskii P.V. *et al.* Tetrapyridineplatinum(II) Carboxylates: Synthesis and Crystal Structure // *Russ. J. Coord. Chem.* 2022., V. 48., No 12., P. 935.

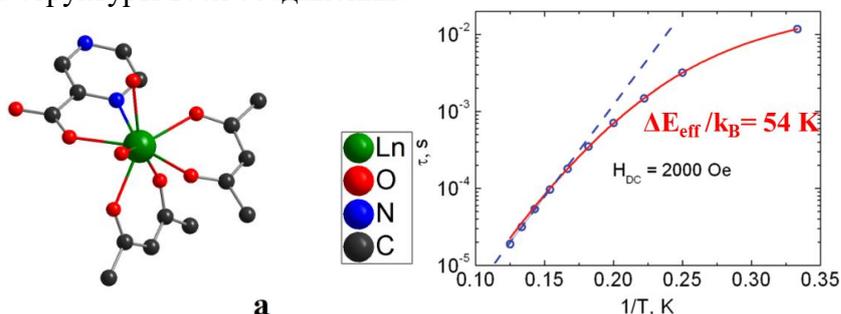
МОЛЕКУЛЯРНЫЕ МАГНЕТИКИ НА ОСНОВЕ ГЕТЕРОЛЕПТИЧЕСКИХ АЦЕТИЛАЦЕТОНАТОВ-ПИРАЗИНКАРБОКСИЛАТОВ ЛАНТАНИДОВ

П.Н. Васильев, А.В. Гавриков, А.Б. Илюхин, Н.Н. Ефимов

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, г. Москва, Россия
anubisvas@gmail.com

В настоящее время карбоксилатные производные лантанидов (Ln) представляют собой одну из наиболее многочисленных и активно исследуемых групп координационных соединений. Такое структурное разнообразие связано с возможностью проявления карбоксилат-анионами различных структурных функций [1], и, в свою очередь, приводит к наличию у этих соединений ценных физико-химических свойств – фотофизических, магнитных, сорбционных, каталитических и т.д. [2, 3]. Последнее обеспечивает постоянный высокий интерес к синтезу и исследованию таких комплексов.

В настоящей работе синтезирована и исследована серия новых изоструктурных моноядерных комплексов лантанидов состава $[Ln(PyrcOO)(acac)_2(H_2O)_2]$ (Ln = Eu-Yb (1-8), Y(9); $acac^-$ – ацетилацетонат (пентан-2,4-дионат) анион, $PyrcOO^-$ – анион пиразин-2-карбоновой кислоты). Установлены (РСА) молекулярные (см. рисунок а) и кристаллические структуры всех соединений.



Молекулярная структура $[Ln(PyrcOO)(acac)_2(H_2O)_2]$. Атомы Н не показаны. (а) Зависимости времени релаксации от обратной температуры для комплекса **8** (Yb) (б) в оптимальном магнитном поле $H_{DC} = 2000$ Oe.

Для всех комплексов были исследованы температурные зависимости статической магнитной восприимчивости в интервале $T = 2 - 300$ К в магнитном поле 5000 Э. С целью определения возможного наличия медленной магнитной релаксации в комплексах с «анизотропными» Ln^{3+} проведены измерения динамической магнитной восприимчивости для комплексов **3-8** ($Tb^{3+} - Yb^{3+}$). На рисунке б представлены результаты исследования комплекса **8** (Yb). Показано наличие у комплексов **3** (Tb), **4** (Dy), **6** (Er) и **8** (Yb) свойств, характерных для молекулярных магнетиков.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ 22-73-10189. Исследования проведены с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

1. Ch. Huang, Rare earth coordination chemistry: fundamentals and applications, John Wiley & Sons, Singapore, 2010., p. 575.
2. T. Fiedler, M. Hilder, P. C. Junk, U. H. Kynast and M. M. Lezhnina, Eur. J. Inorg. Chem., 2007., P. 291 – 301.
3. M. Gregson, N. F. Chilton, A.-M. Ariciu, F. Tuna, I. F. Crowe, W. Lewis, A. J. Blake, D. Collison, E. J. L. McInnes, R. E. P. Winpenney and S. T. Liddle, Chem. Sci., 2016., V. 7, P. 155–165.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ И БИОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПРОИЗВОДНЫХ BODIPY

*К.В. Ксенофонтова^{1,2}, А.А. Кернер¹, А.Н. Крестова¹, А.А. Ксенофонов³,
Е.Е. Молчанов^{1,2}, Е.П. Борисовская¹, Ю.С. Марфин²*

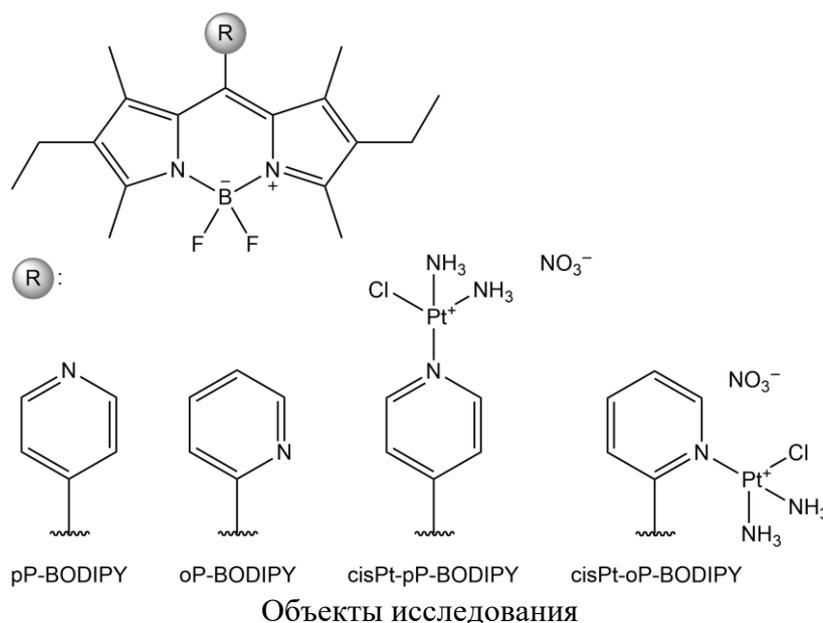
¹Ивановский государственный химико-технологический университет,
г. Иваново, Россия

²Тихоокеанский государственный университет, г. Хабаровск, Россия

³Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, г. Иваново, Россия
kvk@isuct.ru

Борфторидные комплексы дипиррометена (BODIPY) обладают высокой термо-, фото- и хемостойкостью, большими молярными коэффициентами поглощения, высокими квантовыми выходами флуоресценции, относительно небольшими стоксовыми сдвигами, узкими полосами возбуждения и испускания и, кроме того, отличаются легкостью химической модификации. Все это открывает огромные возможности для синтеза новых флуоресцентных соединений с заранее заданными свойствами.

Нами были синтезированы и охарактеризованы четыре производных BODIPY (см. рисунок) – pP-BODIPY и oP-BODIPY с σ -донорными пиридиновыми заместителями в μ -положении и их комплексы с противоопухолевым препаратом платины цисплатином cisPt-pP-BODIPY и cisPt-oP-BODIPY. Были исследованы спектральные свойства синтезированных соединений как в свободном виде в различных водных и неводных средах, так и в присутствии нескольких модельных биомолекул. Были оценены цитостатические свойства объектов исследования по отношению к ряду опухолевых и неопухолевых клеточных линий.



Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 22-73-10167) с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2021-671) и Центра коллективного пользования научным оборудованием «Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований».

КОМПЛЕКСЫ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ НА ОСНОВЕ ОПТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 1,5-ДИАЗАЦИКЛООКТАНА

*Д.Р. Кузнецов¹, Д.П. Герасимова², М.С. Бухаров¹, А.А. Родионов¹,
О.А. Лодочникова^{1,2}, А.Р. Курбангалиева¹*

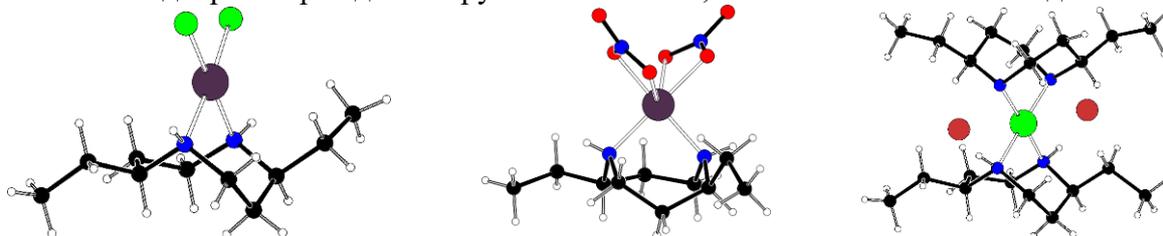
¹Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань, Россия

²Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр РАН», г. Казань, Россия
danilkuznetsov97@gmail.com

Восьмичленные азотсодержащие гетероциклы ряда 1,5-дизазабисциклооктана являются эффективными строительными блоками в органическом синтезе, представляют собой аналоги «протонных губок» и перспективные лиганды для создания металлокомплексных соединений. Большой интерес вызывает получение чистых стереоизомерных форм данных *N*-гетероциклов, которые привлекательны как хиральные лиганды для решения задач асимметрического металлокомплексного катализа.

Ранее нами был разработан препаративный и удобный метод синтеза хиральных 2,6-дизамещенных производных ряда 1,5-дизазабисциклооктана, основанный на реакции нуклеофильного алкилирования продуктов взаимодействия акролеина с оптически активными аминоспиртами и последующем каталитическом гидрогенолизе полученных гетероциклических продуктов [1]. Данная работа посвящена синтезу и изучению строения первых представителей металлокомплексных соединений на основе хиральных производных 1,5-дизазабисциклооктана.

На основе продуктов взаимодействия *R*- и *S*-фенилглицинолов с акролеином [1] были последовательно проведены реакции стереоселективного алкилирования и гидрогенолиза. В результате были получены индивидуальные (2*S*,6*S*)- и (2*R*,6*R*)-2,6-диэтил-1,5-дизазабисциклооктаны, которые вовлекали в реакции с солями меди(II) и никеля(II). Молекулярная и кристаллическая структура всех координационных соединений охарактеризована методом рентгеноструктурного анализа, который показал, что никелевые комплексы характеризуются составом металл-лиганд 1:2, а их медьсодержащие аналоги – составом 1:1, где восьмичленный цикл принимает конформацию «кресло – ванна» (см. рисунок). Медные комплексы на основе стереоизомерных дизазабисциклооктанов были изучены методами инфракрасной и ЭПР-спектроскопии. По данным метода ЭПР в зависимости от соотношения металл:лиганд в растворах детектируются как моно-, так и бис-комплексы меди.



Работа выполнена при финансовой поддержке Программы стратегического академического лидерства КФУ «Приоритет–2030».

1. Chulakova D.R., Pradipta A.R., Lodochnikova O.A., Kuznetsov D.R., Bulygina K.S., Smirnov I.S., Usachev K.S., Latypova L.Z., Kurbanalieva A.R., Tanaka K. Facile access to optically active 2,6-dialkyl-1,5-diazacyclooctanes // Chem. Asian J. 2019., V. 14., № 22., P. 4048–4054.

ЦИКЛОМЕТИЛИРОВАННЫЕ КОМПЛЕКСЫ РУТЕНИЯ(II) С РАЗЛИЧНЫМИ АРИЛАЗОЛАМИ: ТОНКАЯ НАСТРОЙКА ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ

***М.А. Лаврова¹, С.А. Мишурицкий¹, С.А. Верзун¹, М.А. Сиротин^{1,2},
В.М. Кориунов³, В.Д. Долженко¹***

¹*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, г. Москва, Россия*

²*Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова РАН,
г. Москва, Россия*

³*Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, г. Москва, Россия
maria.lavrova@chemistry.msu.ru*

Полипиридиновые комплексы рутения(II) имеют обширную область применения. Большой исследовательский интерес к данным соединениям вызвали их рекордные показатели эффективности в солнечных элементах Гретцеля. В стандартных красителях для этих ячеек в качестве антенных лигандов используются изотиоцианаты, в связи с чем комплексы неустойчивы.

Введение циклометаллированного фрагмента в одно время и повышает кинетическую и термодинамическую стабильность комплексов, и вносит большие изменения в электронную структуру красителя, что драматическим образом сказывается на его свойствах.

За счет интенсивного поглощения солнечного света во всем видимом диапазоне такие комплексы могут быть использованы во многих процессах, требующих фотосенсибилизации наночастиц полупроводника – в фотоокислении и фотовосстановлении воды, в фотокатализе различных органических реакций. Поэтому важной задачей остается разработка подходов к дизайну комплексных соединений для направленного изменения электронной структуры красителя.

Лиганды класса арилазолов являются идеальными с точки зрения изучения электронных эффектов благодаря своей синтетической доступности, большому выбору вводимых заместителей в разные фрагменты лиганда, доступу к расширению сопряженной системы и введению в нее различных гетероатомов.

В нашей работе мы сосредоточились именно на модификации антенного лиганда. В качестве якорного лиганда выбран диметиловый эфир 4,4'-дикарбокси-2,2'-бипиридина. Мы выбрали именно эфир, а не кислоту, так как это упрощает исследование свойств комплексов в растворе, и в то же время оставляет возможность для проведения гидролиза сложноэфирных групп (в результате которого свойства комплексов не претерпевают значительных изменений) и нанесению на поверхность полупроводника.

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ АНТЕННОГО ЛИГАНДА НА ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРАСИТЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ ЦИКЛОМЕТАЛЛИРОВАННЫХ КОМПЛЕКСОВ РУТЕНИЯ(II) С СОПРЯЖЁННЫМИ 2-АРИЛИМИДАЗОЛАМИ

*С.А.Мишурунский¹, А.Д. Елин¹, М.А. Сиротин^{1,2}, В.М. Коршунов³,
В.Д. Долженко¹, М.А. Лаврова¹*

¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, г. Москва, Россия

²Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова РАН,
г. Москва, Россия

³Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, г. Москва, Россия

sergei.mishurinskii@chemistry.msu.ru

Комплексы рутения(II) используются в качестве сенсibilизаторов в солнечных ячейках Гретцеля и в настоящее время демонстрируют рекордные значения эффективности. В красителях-«чемпионах» в качестве якорных лигандов используются 4,4'-дикарбокси-2,2'-бипиридины, а в качестве донорных – монодентатные -NCS-группы, комплексы с которыми лабильны, что приводит к быстрому падению эффективности ячейки. Замена изотиоцианата на бидентатный циклометаллированный лиганд позволяет повысить инертность комплексов, но в то же время приводит к ухудшению оптических и электрохимических свойств красителя, поэтому дизайн лигандов остается актуальной задачей. В качестве донорных лигандов в данной работе выбраны 2-арилимидазолы. Целью данной работы является синтез и исследование новых циклометаллических комплексов рутения(II) с 4,4'-дикарбокси-2,2'-бипиридином и различными сопряженными 2-арилимидазолами.

Изучена серия комплексов состава $Ru(dmdcbp)_2(L-X)PF_6$, где X – различные заместители в арильном фрагменте 1-фенил-2-арилбензимидазола (-H, -Me, -CF₃, -F, -Cl, -NMe₂, -CN, -NO₂, -OMe). Структура и состав полученных комплексов установлены методами ЯМР, MALDI и PCA, а оптические и электрохимические свойства изучены с помощью ЦВА, ЭСП и спектроскопии люминесценции. При увеличении донорности заместителя происходит bathochromный сдвиг максимумов поглощения и испускания и уменьшение окислительно-восстановительного потенциала, причем σ-донорный заместитель -Me оказывает большее влияние, чем π-донорный -OMe. Комплексы проявляют фосфоресценцию в ближней ИК-области, а время жизни возбужденного состояния уменьшается при увеличении донорного заместителя. Фотоаноды, сенсibilизированные некоторыми соединениями, были протестированы в ячейке Гретцеля. Наибольшую эффективность продемонстрировал комплекс с двумя метокси-группами. Результаты исследований были опубликованы [1].

Для изучения влияния сопряженной системы лигандов на свойства красителей были синтезированы и исследованы комплексы с различными заместителями в арильном фрагменте 1-фенил-2-арилфенантроидазола (-H, -NO₂, -OMe, -Me, -F). Увеличение сопряженной системы не приводит к увеличению коэффициентов поглощения соединений, но приводит к небольшому сдвигу полос поглощения и испускания, а также к увеличению окислительно-восстановительного потенциала на 0,04 В и двукратному уменьшению времени жизни возбужденного состояния.

1. Lavrova M. A. et al. Cyclometalated Ru(II) complexes with tunable redox and optical properties for dye-sensitized solar cells // Dalton Transactions. 2020., Т. 49., №. 46., P. 16935 – 16945.

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ (4-ХЛОРО-2-ГИДРОКСИФЕНИЛ)ГИДРАЗИНОИЛИДЕН-4-ОКСО-3-ТИАЗОЛИДИН-2-ИЛИДЕН)АЦЕТОНИТРИЛА В РАСТВОРЕ

Я.Ф. Янбарисова¹, Н.А. Полянская^{1,2}

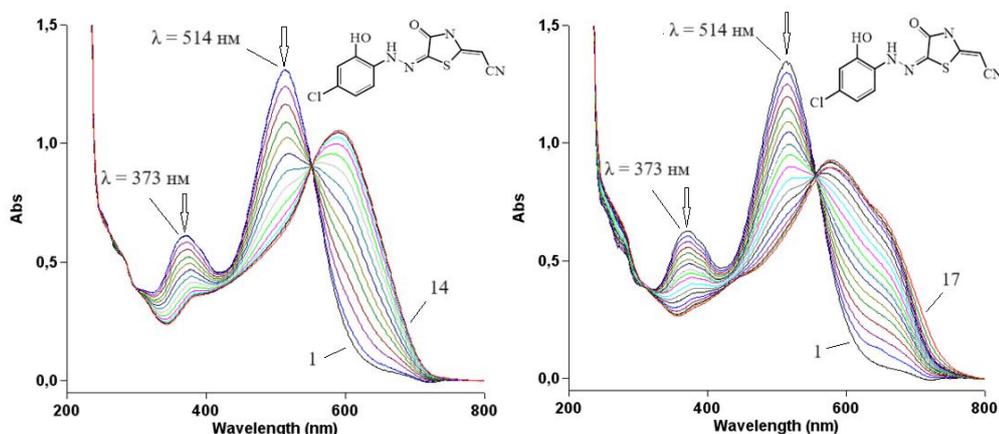
¹Российский университет дружбы народов, г. Москва, Россия

²Российский государственный университет им. А.Н. Косыгина, г. Москва, Россия
ууанбарисова@mail.ru

Комплексообразование в растворах азосоединений играет значительную роль в их физико-химическом поведении и имеет практическое применение в различных областях, включая аналитическую химию, координационную химию, фармацевтическую промышленность и другие [1].

Целью настоящего исследования являлось изучение комплексообразования потенциального азокрасителя – (4-хлоро-2-гидроксифенил)гидразиноилиден-4-оксо-3-тиазолидин-2-илиден)ацетонитрила (HL₁), с растворами солей цинка(II), кадмия(II), никеля(II), кобальта(II), меди(II) и железа(II).

В ЭСП HL₁ (514 нм) наблюдается батохромный сдвиг на 47 – 78 нм и постепенное уменьшение интенсивности длинноволновой полосы поглощения при добавлении солей металлов. Наличие изобестических точек указывает на процесс комплексообразования в растворе (см. рисунок). Ранее нами были изучены аналогичные системы, содержащие тиазолидиновый фрагмент. Установлено, что в процесс комплексообразования лиганд вступает в анионной форме [2].



Анализ кривых насыщения, полученных при титровании и вычисленные логарифмы констант образования комплексов свидетельствуют о достаточно высокой устойчивости комплексов в растворах: $\lg \beta = 7,93$ и $8,04$ соответственно.

1. Ibañez G. A., Escandar G. M. Complexation of cobalt(II), nickel(II), and zinc(II) ions with mono and binucleating azo compounds: a potentiometric and spectroscopic study in aqueous solution // *Polyhedron*. 1998., V. 17., №. 25 – 26., P. 4433 – 4441.

2. Янбарисова Я.Ф., Турсунов И., Полянская Н.А., Ковальчукова О.В. Новые азосоединения на основе 2-цианометилен-4-тиазолидинона // *Industrial Processes and Technologies*. 2020., P. 77 – 88. [https://doi.org/10.37816/2713-0789-2022-2-2\(4\)-77-88](https://doi.org/10.37816/2713-0789-2022-2-2(4)-77-88).

СИНТЕЗ, ОПТИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА ЦИКЛОМЕТАЛЛИРОВАННЫХ КОМПЛЕКСОВ Ru(II) С 1-БЕНЗИЛ-2-АРИЛ-БЕНЗИМИДАЗОЛАМИ С ДОНОРНЫМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ В БЕНЗИМИДАЗОЛЬНОМ ФРАГМЕНТЕ

*С.А. Верзун¹, М.А. Лаврова¹, С.А. Мишурунский¹, А.В. Феоктистова¹,
Ю.М. Быцкевич¹, М.А. Сиротин^{1,2}, В.Д. Долженко¹*

¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, г. Москва, Россия

²Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова РАН,
г. Москва, Россия

stepan.verzun@mail.ru

Полипиридиновые комплексы Ru(II) используются в качестве фотосенсибилизаторов в сенсibilизированных красителем солнечных элементах и показывают отличные результаты. Стандартные красители, содержащие монодентатные NCS-лиганды, являются лабильными, поэтому время работы элементов недостаточно для их коммерческого использования. Для повышения стабильности могут быть использованы циклометаллированные комплексы (содержащие пятичленный цикл с ковалентной связью Ru-C). Однако столь значительное изменение структуры комплекса влечет за собой изменение его характеристик и снижение эффективности работы ячейки. Поэтому актуальной задачей остается изучение влияния циклометаллированного лиганда на свойства комплекса.

Ранее, при изучении комплексов Ru(II) с 1-фенил-2-арилбензимидазолами [1], мы обнаружили, что с увеличением донорности заместителя в арильном фрагменте бензимидазола увеличивается вклад внутрелигандного переноса от арильного фрагмента к акцепторному бензимидазольному фрагменту. Этот процесс является паразитным, и в качестве способа решения этой проблемы мы предлагаем ввести донорные заместители (-CH₃ и -OCH₃) в бензимидазольный фрагмент.

Объектами настоящего исследования являются комплексы Ru(II) состава [Ru(dmdcbp)₂L]PF₆, где dmdcbp = диметилвый эфир 4,4'-дикарбокси-2,2'-бипиридина, L = 1-бензил-2-(4-R-фенил)-5-R'-бензимидазол (R = -H, -NO₂, -NMe₂, -OMe, R' = 5-CH₃, 5-OCH₃, 5,6-(OCH₃)₂). Сложный эфир 4,4'-дикарбокси-2,2'-бипиридина использовался в качестве связующего лиганда в стандартных красителях.

Полученные лиганды и комплексы были охарактеризованы методами ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрии. Были изучены оптическое поглощение и люминесценция, определены окислительно-восстановительные потенциалы полученных комплексов и проведен рентгеноструктурный анализ монокристаллов некоторых из комплексов. Было обнаружено, что введение донорных заместителей в арильный фрагмент лиганда приводит к батохромному сдвигу максимумов поглощения и излучения. Все полученные соединения проявляют фосфоресценцию в ближней инфракрасной области (800 – 950 нм), что подтверждается записью кривых затухания люминесценции при комнатной температуре и при 77 К [2].

1. Lavrova M. A. et al. Cyclometalated Ru(II) complexes with tunable redox and optical properties for dye-sensitized solar cells // Dalton Transactions. 2020., V. 49., №. 46., P. 16935 – 16945.

2. Lavrova M. A. et al. Fine-Tuning of the Optical and Electrochemical Properties of Ruthenium(II) Complexes with 2-Arylbenzimidazoles and 4,4'-Dimethoxycarbonyl-2,2'-bipyridine // Molecules. 2023., V. 28., № 18., P. 6541.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРАЛЬНЫХ СВОЙСТВ НОВОГО КОМПЛЕКСА BODIPY С ЦИСПЛАТИНОМ

*А.Н. Крестова¹, К.В. Ксенофонтова¹, А.А. Кернер¹, А.А. Ксенофонтов²,
Е.Е. Молчанов¹, Е.П. Борисовская¹*

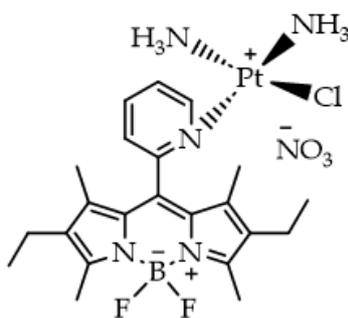
¹Ивановский государственный химико-технологический университет, г. Иваново, Россия

²Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, г. Иваново, Россия

krestova.isuct@gmail.com

Борфторидные комплексы дипиррометена (BODIPY) являются яркими представителями флуоресцентных красителей. Эта группа соединений обладает рядом ценных свойств, выгодно выделяющих их на фоне других органических люминофоров. Одно из самых важных из них – легкость химической модификации, открывающая огромные возможности для синтеза новых флуоресцентных соединений с заранее заданными свойствами. Так, введение в структуру BODIPY фрагмента, который содержит атом платины, приводит к улучшению их спектральных и появлению значимых для медицины характеристик. В этой связи, мы задались целью синтезировать комплекс BODIPY с цисплатином и исследовать его спектральные свойства.

В рамках настоящей работы синтезирован и охарактеризован новый комплекс BODIPY с цисплатином – нитрат хлоридодиаммин[1,3,5,7-тетраметил-8-(2-пиридинил-кN)-4,4-дифтор-2,6-диэтил-4-бор-3a,4a-диаза-s-индацен]платины(II) (cis-Pt-2P-BDP) (см. рисунок). Получены спектры поглощения, флуоресценции и люминесценции синглетного кислорода, а также определены молярные коэффициенты поглощения, квантовые выходы флуоресценции и времена жизни флуоресценции cis-Pt-2P-BDP в различных водных и неводных средах. Таким образом, синтезированный комплекс BODIPY с цисплатином является перспективным соединением для целей тераностики онкологических заболеваний.



cis-Pt-2P-BDP

Объект исследования

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 22-73-10167) с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2021-671) и Центра коллективного пользования научным оборудованием «Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований».

СРАВНИТЕЛЬНАЯ СОРБЦИЯ ИОНОВ Fe(III) ПРИРОДНЫМ И СИНТЕТИЧЕСКИМ СОРБЕНТОМ

Э.Дж. Эюбова, Ф. Маммадова, Х. Дж. Нагиев, Ф.М. Чырагов
Бакинский государственный университет, г. Баку, Азербайджан
esmira024@yahoo.com

Имеется большое количество методов, применяемых для их удаления из промышленных сточных вод ионов железа. Среди них адсорбция является одним из простых и экономически эффективных методов. Однако большинство этих технологий показали ограничения в удалении загрязнений из различных природных и экологических объектов. Поэтому крайне необходима разработка дешевых и безопасных технологий восстановления [1, 2].

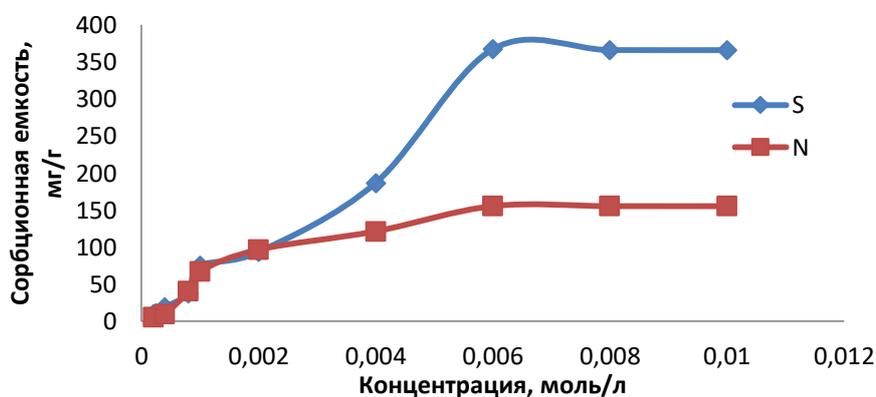
Работа основана на сравнительной характеристике сорбции ионов железа(III) синтетическим и природным сорбентами.

Исследование включает изучение влияния значения рН, времени контакта, ионной силы и исходной концентрации ионов металлов на адсорбционную способность сорбентов по ионам Fe(III) и процесс десорбции. Результаты исследования приведены в таблице ниже.

Таблица

Основные параметры сорбции

Сорбент	рН	Время контакта, мин	Ионная сила, моль/л	Максимальная сорбционная емкость, мг/г	Оптимальный элюент
Синтетический сорбент-S	5	120	0,2	367,21	HNO ₃
Природный сорбент (Кожура тыквы)-N	2	60	0,2	175,46	HCl



Изотермы сорбции S и N

1. Eyyubova E.J., Nagiyev Kh.J., Chiragov F.M. Adsorption study of Fe(III) ions by masc-2-amino-4-nitrophenol, Azerbaijan Chemical Journal. 2020., № 2., P. 26 – 33.

2. Eyyubova E.J., Nagiyev Kh.J., Chiragov F.M. Adsorption of Fe(III) Ions on Maleic Anhydride Styrene Copolymer-N,N'-diphenylguanidine // Research Journal of Chemistry and Environment. 2019., V. 23., № 6., P. 41 – 51.

КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ЛАНТАНОИДОВ С АМИНОКИСЛОТАМИ

А.М. Аль-Карави, А.В. Князев, Х. М. Диаалдаин, В.Ж. Корокин

*Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет
им. Н.И. Лобачевского, г. Нижний Новгород, Россия
tuvafak@bk.ru*

Исследование свойств смешаннолигандных комплексов лантаноидов с различными аминокислотами является одним из перспективных путей развития химии комплексных соединений, которые также находят широкое применение в терапевтической медицине и биологии. Например, комплексные соединения используются при моделировании биологических молекулярных систем с дальнейшим применением спектральных свойств редкоземельных элементов (РЗЭ), в частности для разработки люминесцирующего зонда на основе иона европия. Синтез и спектральные свойства комплексов РЗЭ, а также данные о способах координации аминокислот в комплексных соединениях заслуживают внимания не только в связи с важной биологической ролью аминокислот, но и возможностью использования комплексов в качестве селективных экстрагентов и эффективных мембранных носителей аминокислот. Новые координационные соединения с биологически важными лигандами могут также представлять интерес при разработке нанотехнологий.

Нашей группой синтезировано и исследовано достаточно большое количество комплексных соединений РЗЭ с различными аминокислотами: $[\text{Er}(\text{Pro})_2(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Cl}_3$, $[\text{Yb}(\text{Gly})_3(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Sm}_2(\text{Gly})_6 \cdot 9\text{H}_2\text{O}](\text{ClO}_4)_6$, $[\text{Ho}_2(\text{Pro})_2(\text{H}_2\text{O})_{12}]\text{Cl}_6$, $[\text{Eu}_2(\text{Gly})_6 \cdot 9\text{H}_2\text{O}](\text{ClO}_4)_6$, $[\text{La}(\text{Gly})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}](\text{ClO}_4)_3$ [1], некоторые из них получены впервые.

Рентгеноструктурный анализ (РСА) $[\text{Yb}(\text{Gly})_3(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, полученного в моноклинной системе ($a \neq b \neq c$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta \neq 90^\circ$) и кристаллизованного в пространственной группе $C2/c$, показал, что в структуре имеется 6 мостиков между двумя соседними атомами иттербия, а каждый атом металла имеет координационное число равное 8. Параметры элементарной ячейки комплекса: $a = 20,49 \text{ \AA}$, $b = 9,25 \text{ \AA}$, $c = 24,03 \text{ \AA}$, $V = 4477 \text{ \AA}^3$. РСА комплексного соединения $[\text{Eu}_2(\text{Gly})_6 \cdot 9\text{H}_2\text{O}](\text{ClO}_4)_6$, полученного в триклинной системе ($a \neq b \neq c$, $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$) с кристаллографической группой $P\bar{1}$, в свою очередь, имеет четыре мостика между двумя соседними атомами: 3 бидентантных и 1 тридентантный мостик. Параметры ячейки: $a = 11,41 \text{ \AA}$, $b = 13,99 \text{ \AA}$, $c = 96,42 \text{ \AA}$, $V = 2286 \text{ \AA}^3$. Полученный недавно комплекс гольмия с пролином $[\text{Ho}_2(\text{Pro})_2(\text{H}_2\text{O})_{12}]\text{Cl}_6$ имеет пространственную группу $C2$ и представляет собой изолированные димеры. Параметры элементарной ячейки комплекса: $a = 22,76 \text{ \AA}$, $b = 7,94 \text{ \AA}$, $c = 20,76 \text{ \AA}$, $V = 3378 \text{ \AA}^3$.

Все комплексные соединения были получены методом изотермического испарения насыщенных водных растворов оксидов лантаноидов с аминокислотами при значении рН в интервале 2 – 4. Отметим, что конечная структура комплекса зависит от многих факторов: вида РЗЭ, типа аминокислоты, значения рН, а также мольного соотношения реагентов. Нами подобраны оптимальные условия синтеза представленных соединений, а также исследованы спектральные свойства комплексов.

1. Knyazev A.V., Alahmad A., Somov N.V., Markin A.V. Structural Study of Polymorphism in $[\text{La}(\text{Gly})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}](\text{ClO}_4)_3$ // Journal of Chemical Crystallography. 2021., V. 51., № 1., P. 1 – 6.

СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА (Е)-10-(ПИРИДИН-3-ИЛДИАЗЕНИЛ)ФЕНАНТРЕН-9-ОЛА (НЛ). КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ НЛ В РАСТВОРЕ

С.С. Боженкова¹, Н.А. Полянская^{1,2}, М.И. Васильева¹, В.А. Полянская¹

¹*Российский государственный университет имени А.Н. Косыгина, г. Москва, Россия*

²*Российский университет дружбы народов, г. Москва, Россия
svetik2899@rambler.ru*

(Е)-10-(пиридин-3-илдiazенил)фенантрен-9-ол получен конденсацией 9,10-фенантренхинона с 2-гидразинопиридином. Молекула НЛ может существовать в виде двух таутомерных форм (рисунок). $T_{пл} = 193 - 194 \text{ } ^\circ\text{C}$.

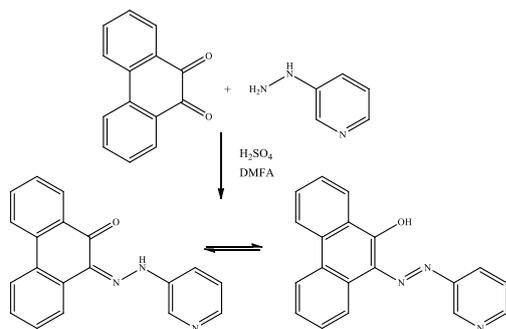


Схема синтеза НЛ и его таутомерные формы

Для установления состава и строения НЛ использованы данные хромато-масс-спектрометрии, ЯМР-¹H, ИК-спектроскопии. Соединение НЛ является индивидуальным и содержит молекулярный ион $M^+ = 299$, которому соответствует брутто-формула $C_{19}H_{13}ON_3$. В ИК-спектре соединения НЛ в поликристаллическом состоянии (таблетка KBr) наблюдаются пики в области $1496 - 1595 \text{ см}^{-1}$, относящиеся к валентным колебаниям C=N и C=O групп.

Отсутствие широкой полосы в области $3300 - 3400 \text{ см}^{-1}$ свидетельствует о том, что нет валентных колебаний N-H группы, характерной для похожих систем, изученных ранее.

В спектре ЯМР ¹H соединения НЛ в $DMSO-d_6$, в области 7,25 – 8,5 м.д. наблюдаются химические сдвиги 8H фенантренхинонового фрагмента, а в области 3,0 – 3,5 м.д. сдвиги 4H пиридинового фрагмента. Отсутствие сигнала в области 13,0 – 15,5 м.д. свидетельствует о преобладании азоформы НЛ в растворе DMSO.

Электронные спектры поглощения гетероциклического азосоединения характеризуется длинноволновой полосой поглощения в области 461 нм. При добавлении соли кадмия(II) полоса претерпевает bathochromic смещение до 540 нм с одновременным ростом интенсивности. Наличие изобестических точек в ЭСП свидетельствует о равновесии процессов комплексообразования. Характер ЭСП аналогичен подобным системам [1], что свидетельствует о переходе лиганда в ионную форму в реакциях комплексообразования.

Совокупностью физико-химических методов анализа установлено, что полученное соединение является индивидуальным и представляет собой азо-таутомер.

1. Боженкова С.С., Полянская Н.А., Васильева М.И. Структура никелевого комплекса (Z)-10-(2-(5-бромпиридин-2-ил)гидразинелиден)фенантрен-9(10H)-она // Актуальные проблемы науки и техники : Сборник научных статей по материалам XII Международной научно-практической конференции, Уфа, 06 июня 2023 года. Том Часть 1. – Уфа: Общество с ограниченной ответственностью "Научно-издательский центр «Вестник науки», 2023., С. 67 – 70.

КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ КРИСТАЛЛОГИДРАТОВ
ФТОРИДОЦИРКОНАТОВ РУБИДИЯ

Е.И. Войт, Н.А. Диденко

Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток, Россия

evoit@ich.dvo.ru

Методами ИК-, КР-спектроскопии и термического анализа изучены особенности строения и термического поведения кристаллогидратов фторидоцирконатов рубидия состава $\text{Rb}_5\text{Zr}_4\text{F}_{21}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($F/\text{Zr} = 5,25$, $F + \text{H}_2\text{O}/\text{Zr} = 6$) и $\text{RbZrF}_5\cdot\text{H}_2\text{O}$ ($F/\text{Zr} = 5$, $F + \text{H}_2\text{O}/\text{Zr} = 6$).

Соединение $\text{Rb}_5\text{Zr}_4\text{F}_{21}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ изоструктурно Cs-аналогу моноклинной сингонии (пр.гр. $P2_1/m$, $Z = 2$) [1]. Кристаллическая решетка $\text{Rb}_5\text{Zr}_4\text{F}_{21}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ состоит из катионов Rb^+ и тетрамерных анионов $[\text{Zr}_4\text{F}_{21}\cdot 3\text{H}_2\text{O}]^{5-}$, в которых Zr-полиэдры (КЧ 7, 8) сочленены общими ребрами F...F. Присутствие разных по прочности Н-связей в решетке $\text{Rb}_5\text{Zr}_4\text{F}_{21}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ подтверждается наличием широкой полосы νOH и расщеплением $\delta\text{НОН}$ в ИК-спектре. При дегидратации $\text{Rb}_5\text{Zr}_4\text{F}_{21}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (эндоэффект $T_{\text{min}} = 135$ °С) соединение распадается на смесь фаз, в КР-спектре продукта проявляется два набора характеристических полос (584 , 237 cm^{-1}) от Rb_2ZrF_6 и (557 , 233 , 205 , 182 cm^{-1}) от RbZrF_5 .

Строение $\text{RbZrF}_5\cdot\text{H}_2\text{O}$ неизвестно. По данным РФА его структура отличается от известных аквафторидоцирконатов $\text{MZrF}_5\cdot\text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{K}$, NH_4 , Cs). В ИК-спектре $\text{RbZrF}_5\cdot\text{H}_2\text{O}$ положение и форма полос колебаний молекул воды νOH , $\delta\text{НОН}$, $\delta_{\text{lib}}\text{H}_2\text{O}$ (3163 о.с., $1700 - 1614$ о. шир, 873 cm^{-1}) подтверждает наличие в решетке прочных Н-связей. Две интенсивные полосы с максимумами 486 и 403 cm^{-1} относятся к колебаниям $\nu_{\text{as}}\text{ZrF}_k$ и $\nu_{\text{as}}\text{ZrF}_m$ концевых и мостиковых связей в полиэдрах $\text{ZrF}_7(\text{H}_2\text{O})$, объединенных в цепи. Особенности в построении анионной подрешетки $\text{RbZrF}_5\cdot\text{H}_2\text{O}$ прослеживаются по КР-спектрам. В спектре $\text{RbZrF}_5\cdot\text{H}_2\text{O}$ видны две плосы $\nu_s\text{ZrF}$ (573 , 558 cm^{-1}), что связано с наличием в решетке неэквивалентных полиэдров $\text{ZrF}_7(\text{H}_2\text{O})$, объединенных реберной связью в цепи.

Дегидратация $\text{RbZrF}_5\cdot\text{H}_2\text{O}$ (эндоэффект при $T_{\text{min}} = 110$ °С) ведет к образованию триклинной модификации RbZrF_5 (пр.гр. $P\bar{1}$, $Z = 6$), изоструктурной К-аналогу [2]. Положение ИК- (563 , 440 cm^{-1}) и КР- (557 , 233 , 205 , 182 cm^{-1}) полос в спектрах соответствует слоистому мотиву анионной подрешетки в структуре RbZrF_5 .

При нагревании RbZrF_5 до температуры выше ФП $\alpha \leftrightarrow \beta$ (330 °С) согласно данным РФА появляется оксофторидоцирконат $\text{Rb}_2\text{Zr}_3\text{OF}_{12}$ [3], изоструктурный ряду соединений $\text{M}_2\text{Zr}_3\text{OF}_{12}$ ($M = \text{K}^+$, Ti^+ , NH_4^+). С повышением температуры нагрева до 390 °С происходит полное гидролитическое разложение RbZrF_5 на смесь Rb_2ZrF_6 и $\text{Rb}_2\text{Zr}_3\text{OF}_{12}$. В ИК-спектре проявляется набор характерных полос поглощения $\text{Rb}_2\text{Zr}_3\text{OF}_{12}$ при 671 , 518 , 474 , 430 и 387 cm^{-1} .

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки, номер государственного задания FWFN(0205)-2024-0003.

1. Ткачев В.В., Давидович Р.Л., Атовмян Л.О. Кристаллическая структура нового фтороцирконата $\text{Cs}_5\text{Zr}_4\text{F}_{21}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ // Коорд. химия. 1992., Т. 18., № 1., С. 42 – 47.

2. Gaumet V., El-Ghozzi M., Avignat D. Crystal structure of KZrF_5 // Eur. J. Solid State Inorg. Chem. 1997., V. 34., № 3., P. 283 – 293.

3. Koller D., Müller B.D. Synthesis and structure of RbZrF_5 , $\text{Rb}_2\text{Zr}_3\text{OF}_{12}$, $\text{RbHf}_3\text{OF}_{12}$ – two oxidefluorides with central trigonal plane [M_3O] Group // Z. Anorg. Allg. Chem. 2002., B. 628., S. 575-579.

КОМПЛЕКСЫ ПАЛЛАДИЯ(II) С 2-ЭТИЛ-6-МЕТИЛ-3-ГИДРОКСИПИРИДИНОМ

Х.И.Гасанов^{1,2}, А.Н. Азизова¹, Н.М. Кулиева², Г.И. Аджалова¹, Ш.Г. Касумов¹

¹*Азербайджанский медицинский университет НИЦ, г. Баку, Азербайджан*

²*Западно-Каспийский университет, г. Баку, Азербайджан*

x.qasanov58@gmail.com

В силу высокой реакционной способности многих свободных радикалов, действие которых в организме контролируется эндогенными и экзогенными антиоксидантами, а также комплексными соединениями с разными металлами полученных на их основе, актуально получение комплексных соединений некоторых металлов, в том числе платины(II) и палладия(II) [1]. В данной работе в качестве комплексообразующего биологически активного лиганда был взят 2-этил-6-метил-3-гидроксипиридина-мексидол (C₈H₁₁ON). Мексидол – является ингибитором свободнорадикальных процессов и мембранопротектором, который обладает также антигипоксическими и антиоксидантными свойствами [2].

В кислой среде (рН = 5,3) мексидол с палладием(II) при соотношении 2 : 1 (L : M) образует комплексное соединение катионно-анионного типа – (LH)₂[PdCl₄]

В ИК-спектре свободной молекулы лиганда наблюдаются полосы поглощения валентного колебания при 1236 см⁻¹, относящиеся к группе С-О. При комплексообразовании за счет водородных связей данная полоса понижается до 1615 см⁻¹, что сопровождается уменьшением интенсивности полосы. Полосы поглощения в области 1235 и 1290 см⁻¹ относятся к деформационным колебаниям свободной ОН-группы. Рентгеноструктурным анализом доказано формирование тетраацидоаниона [PdCl₄]²⁻ и протонирование пиридинового атома азота, который как однозарядный катион занимает внешнюю координационную сферу.

ДТ-исследование комплекса показало, что он сохраняет устойчивость до 168 °С. При этой температуре не происходит дегидрогалогенирование с миграцией лиганда во внутреннюю сферу.

Полученный 2-этил-6-метил-3-гидроксипиридин тетрахлолопалладиевокислый-мексидазол был подвергнут испытанию на радиопротекторные свойства. Изучение радиопротекторных свойств проводили на белых мышах. Токсичность препарата составляет ЛД₅₀ – 240 мг/кг массы животного. Проведенные биологические испытания комплекса показали, что он обладает радиопротекторными свойствами.

Установлено, что мексидазол, наряду с радиопротекторными свойствами, обладает и некоторой противоопухолевой активностью, что очень важно при лучевой терапии.

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о возможности использования мексидазола в качестве радиопротектора, а также при лечении злокачественных новообразований.

1. Vlasov A.P., Bunyatov N.D., Vykhanova O.N. // Clinical pharmacology and therapy. 2013., № 1., Р. 51 – 54.

2. Левченкова О.С., Новиков В.Е., Пожилова Е.В. Обзоры по Клин. фармакол. и лек. терапии. 2012., Т.10., № 3., С. 3 – 12.

ИК-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КООРДИНАЦИОННОГО СОЕДИНЕНИЯ ВАНАДИЛА С 2-АМИНОБЕНЗИМИДАЗОЛОМ

Х.А. Жабборова¹, Д.А. Зиятов², Ш.Ш. Даминова^{2,3}

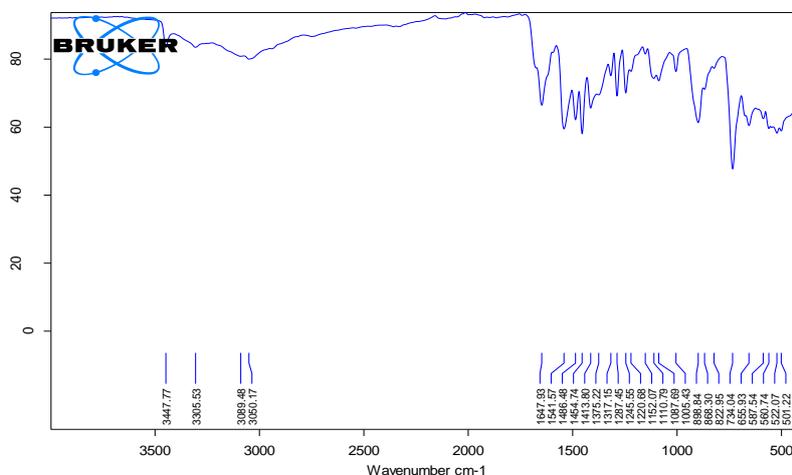
¹Институт общей и неорганической химии АН Республики Узбекистан,
г. Ташкент, Узбекистан

²Национальный университет Узбекистана им. Мирзо Улугбека,
г. Ташкент, Узбекистан

³Государственный университет «Узбекско-японский молодежный центр инновации»,
г. Ташкент, Узбекистан

jaborova0707@gmail.com, daminova_sh@mail.ru

Целью данной работы является изучение строения комплексного соединения ванадила с 2-аминобензимидазолом (АВІ) методом ИК-спектроскопии. Данное комплексное соединение было синтезировано по методике [1]. В ИК-спектре лиганда имеются полосы при 3137 – 3361 cm^{-1} и 1651 cm^{-1} , которые относятся к $\nu(\text{NH}_2)$ и $\delta(\text{NH}_2)$ бензимидазольного кольца соответственно. Появление полосы при 1569 cm^{-1} может быть отнесено к колебанию $\nu(\text{C}=\text{N})$ [2]. Области поглощения при 3056, 3068, 3086 cm^{-1} соответствуют валентным колебаниям ароматического кольца. Колебания групп $\text{C}=\text{C}$ наблюдаются в области 1461 – 1314 cm^{-1} . В ИК-спектре при 1036 cm^{-1} наблюдается асимметричное валентное колебание связи $\text{C}-\text{N}$. Полосы, наблюдаемые при 1158 и 1270 cm^{-1} относятся к деформационным колебаниям группы $(\text{C}-\text{C}-\text{H})$. Средняя полоса, наблюдаемая при 1481 cm^{-1} в ИК-спектре, относится к колебанию $\text{H}-\text{N}$. Инфракрасные спектры исследованного комплекса аналогичны спектрам соответствующего лиганда за исключением небольшого смещения их положения и изменения их интенсивности из-за координации (см. рисунок). Наблюдаются полосы, связанные с валентными и деформационными колебаниями NH_2 и $\text{C}=\text{N}$ групп, которые изменены на 20 – 35 cm^{-1} от свободного АВІ. Эти сдвиги могут свидетельствовать о существующей водородной связи между лигандом и ванадилем. Также наблюдаются новые интенсивные полосы, которые принадлежат к колебаниям $\nu_s(\text{V}-\text{O})$ (1005 cm^{-1}), $\nu_{as}(\text{V}-\text{O})$ (898 cm^{-1}), $\nu_s(\text{V}-\text{O}-\text{V})$ (501 cm^{-1}), $\nu_{as}(\text{V}-\text{O}-\text{V})$ (734 cm^{-1}).



ИК-спектр комплекса ванадила с АВІ

1. Jabborova K. et al. Synthesis and crystal structure of bis(2-aminobenzimidazolium) catena-[metavanadate (V)] // Structure Reports. 2024., V. 80., № 7.

2. Nakamoto, K.: Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Wiley, New York, 1986., p. 324.

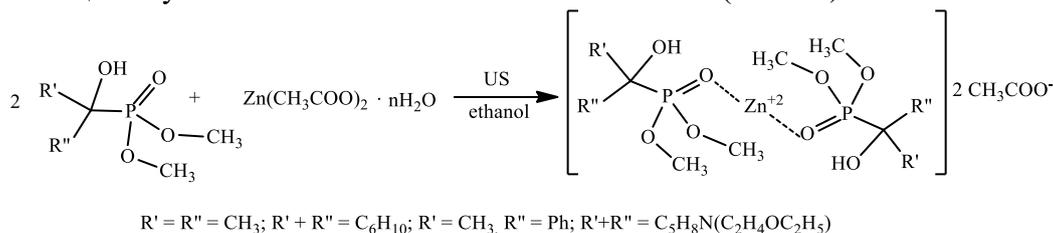
**КОНТРОЛЬ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ
ОКСИФОСФОНАТОВ С ИОНАМИ Zn^{2+} МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ**

Т.Е. Жаркынбек¹, В.К. Ю¹, У.С.Кемельбеков²

¹*Институт химических наук им. А.Б. Бектурова, г. Алматы, Казахстан*

²*Южно-Казахстанская медицинская академия, г. Чимкент, Казахстан
tolganay.zharkynbek@gmail.com*

Цинк – необходимое питательное вещество для растений. Дефицит цинка проявляется некрозом кончиков корней, а сублетальный дефицит может приводить к кальцификации, различной пигментации листьев (от красновато-коричневой до бронзовой), снижению внутреннего стебля, заземлению листовой пластинки и усыханию листьев. Для большинства культур необходимая концентрация цинка для нормального роста листьев обычно составляет около 15 – 20 мг. Устранение дефицита цинка достигается через внесение удобрений с сульфатом цинка для лечения мелколистности пятнистости листьев и плохого роста [1]. В продолжение НИР по синтезу органических фосфонатов с потенциалом регуляторов роста растений (РРР), и учитывая свойство фосфонатного фрагмента образовывать комплексы с ионами переходных металлов, нами поставлена задача изучить как повлияет введение биогенного иона, в частности цинка, в молекулу органического фосфоната. В качестве исходных объектов выбраны оксифосфонаты на основе ацетона, циклогексанона, ацетофенона и 1-(2-этоксиэтил)-4-кетопиперидина. Для синтеза целевых комплексов использована 12 ч ультразвуковая обработка водно-этанольной смеси оксифосфоната и ацетата цинка в соотношении 2:1, которые получены с выходом 73 – 85%. Наиболее подходящим методом доказательства образования комплексного соединения оказалась ИК-спектроскопия. Участие Р=О группы свидетельствует сдвиг ее полосы поглощения у комплексов в длинноволновую область на 10 – 48 $см^{-1}$ по сравнению с исходными оксифосфонатами. Появление полосы в области 684 $см^{-1}$ в пиперидин-содержащем комплексе цинка указывает на наличие связи азот-металл (N– Zn^{2+}).



В лабораторных условиях проведена оценка влияния цинковых комплексов органических фосфонатов в сравнении с оксифосфонатами и водой на энергию прорастания и заражение микрофлорой семян пшеницы сорта «Стекловидная-24». Оказалось, что на 13 день наблюдений в экспериментах с оксифосфонатами и их цинковыми комплексами всхожесть семян составила 100%, тогда как в контроле (вода) – 97%. По длине стебля и корня исследуемые вещества активнее КН-2 и «воды». Особых различий в изменении свойств, включая заражении микрофлорой от введения цинка в молекулу не обнаружено. Очевидно, что требуется проведение испытаний на почве (тепличные и полевые).

Работа выполнена в рамках ПЦФ МНВО РК, ИРН BR18574042

1. Broadley M. R. et al. Zinc in plants // New phytologist. 2007., V. 173., № 4., P. 677–702.
<https://doi.org/10.1111/j.1469-8137.2007.01996.x>

**СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ ИНКОНГРУЭНТНО РАСТВОРИМЫХ
КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ НИТРАТА ЦЕРИЯ(III)
С НЕКОТОРЫМИ АМИДАМИ В КАЧЕСТВЕ ЛИГАНДОВ**

М.С. Крылов¹, И.А. Каравеев¹, Е.В. Савинкина¹, Г.А. Бузанов², А.С. Кубасов²

¹МИРЭА – Российский технологический университет, г. Москва, Россия

*²Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, г. Москва, Россия
krylovmaximsergeevich@gmail.com*

Координационные соединения переходных и редкоземельных элементов с различными органическими лигандами находят широкое применение в прикладной химии, прикладном материаловедении, техники и технологии. Многие координационные соединения могут служить прекурсорами при получении наночастиц оксидов, оксосульфидов, оксогалогенидов соответствующих металлов [1-3].

В настоящей работе были получены и охарактеризованы ранее не описанные координационные соединения $[\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_{4-x}(\text{Ur})_x(\text{NO}_3)_3]$ и $[\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_{4-x}(\text{AA})_x(\text{NO}_3)_3]$ (Ur – карбамид, AA – ацетамид; $x = 1, 2, 4$), фазовый и химический состав которых были определены совокупностью методов анализа (элементный анализ, комплексонометрическое титрование, инфракрасная спектроскопия, рентгенофазовый анализ и рентгеноструктурный анализ).

Метод ИК-спектроскопии оказался достаточно информативным для определения характера координации выбранных лигандов. Были обнаружены полосы поглощения характерные для нитрат-иона, координированного по типу бидентатно-хелатирующего лиганда (полосы поглощения при 1406 см^{-1} $\nu_{2\text{as}}(\text{NO}_3)$, 1318 см^{-1} $\nu_{1\text{as}}(\text{NO}_3)$, 1026 см^{-1} $\nu_s(\text{NO}_2)$, 819 см^{-1} $\pi(\text{NO}_3)$, 594 см^{-1} $\delta_{\text{as}}(\text{NO}_3)$), а также смещение полосы валентных колебаний С=О в область меньших значений ($1630 - 1650 \text{ см}^{-1}$ для карбамидных комплексов, $\sim 1650 \text{ см}^{-1}$ для ацетамидных комплексов) по сравнению с некоординированными лигандами (1680 см^{-1} для Ur, 1667 см^{-1} для AA), что указывает на координацию амидов посредством донорного атома кислорода. H_2O входит во внутреннюю сферу.

Методом РСА была решена структура соединения $[\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Ur})_2(\text{NO}_3)_3]$. Было показано, что полученное соединение представляет собой молекулярный комплекс, координационный полиэдр которого может быть представлен как искаженная пентагональная бипирамида с тремя раздвоенными вершинами.

1. Stojanovic B.D. et al. Magnetic, Ferroelectric, and Multiferroic Metal Oxides // Metal Oxides. 2018., № 1., P. 333.

2. Varma A. et al. Solution Combustion Synthesis of Nanoscale Materials // Chem. Rev. 2016., V. 116., № 23., P. 14493.

3. Siekierski, S. et al. Solubilities Data Series – Volume 13: Scandium, Yttrium, Lanthanum and Lanthanide Nitrates. London: Pergamon Press, 1983.

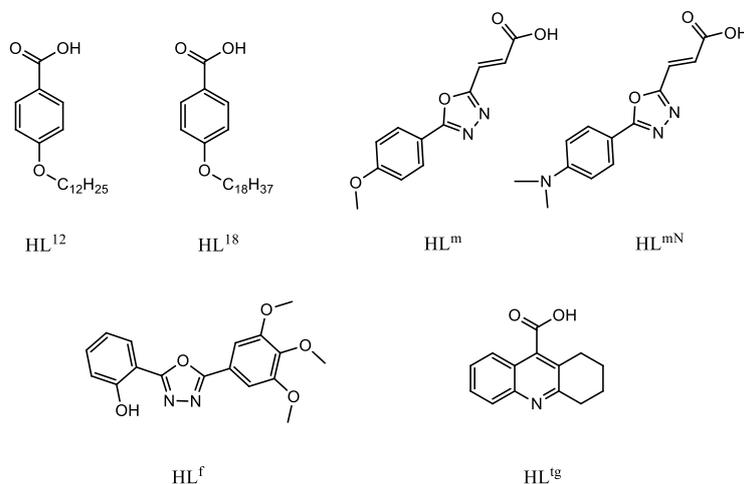
СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ
ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

А.Н. Кулясов, Н.Н. Буков

*Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия
kyluasov.chem@mail.ru*

В настоящее время повышенный интерес вызывают исследования в области получения координационных соединений с заданными свойствами. Особое значение имеют комплексные соединения с несколькими практически важными свойствами – полифункциональные соединения. При конструировании таких соединений следует рассматривать как свойства центрального иона, так и лигандов.

Нами были синтезированы и описаны различными физико-химическими методами комплексные соединения тербия(III), европия(III) и гадолиния(III) с пара-додецилоксибензойной (HL¹²), пара-октадецилоксибензойной (HL¹⁸), 3-[5-(4-метоксифенил)-1,3,4-оксадиазол-2-ил]-акриловой (HL^m), 3-[5-(4-диметиламинофенил)-1,3,4-оксадиазол-2-ил]-акриловой (HL^{mN}) и 1,2,3,4-тетрагидроакридин-9-карбоновой (HL^{tg}) кислотами, и бериллия и цинка с 2-[5-(3,4,5-оксиметилфенил)-1,3,4-оксадиазол-2-ил]фенолом (HL^f).



Структурные формулы используемых лигандов

Определены составы полученных комплексных соединений, которые соответствуют следующим формулам: [TbL₃¹²]·H₂O, [EuL₃¹²]·H₂O, [GdL₃¹²]·H₂O, [TbL₃¹⁸]·H₂O, [EuL₃¹⁸]·H₂O, [GdL₃¹⁸]·H₂O, [GdL₃^m]·3H₂O, [EuL₃^m]·2H₂O, [EuL₃^{tg}]·6H₂O, [TbL₃^{tg}]·10H₂O, [GdL₃^{tg}]·5H₂O, [ZnL₂^f]·3H₂O, [BeL₂^f]·2H₂O.

Были также определены энергии триплетных уровней депротонированных HL¹², HL¹⁸, HL^m, HL^{mN} и HL^{tg}, которые равны соответственно 20290 см⁻¹, 20200 см⁻¹, 20940 см⁻¹, 21130 см⁻¹, 19920 см⁻¹. Данные люминесцентной спектроскопии показывают, что эффективный перенос энергии возбуждения возможен только в случае HL¹², HL¹⁸ и HL^{tg}. Проведен предикторный анализ биологической активности полученных соединений расчетными методами с использованием программных пакетов AntiBac Pred way2drug, SwissADME, OSIRIS Property Explorer, GalaxyWeb Sagittarius, который позволил оценить синтезированные вещества как перспективные кандидаты для дальнейшего биоскрининга.

**СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ МЕДИ(II)
С 3-((E)-2-ГИДРОКСИБЕНЗИЛИДЕН)ГИДРОЗОНО)ИНДОЛИН-2-ОНОМ
В ОТСУТСТВИИ И ПРИСУТСТВИИ ДИФЕНИЛГУАНИДИНА**

Ч.А. Мамедова, А.Н. Алыева, Ф.М. Чырагов

*Бакинский государственный университет, г. Баку, Азербайджан
chinara.mamedova.86@mail.ru*

Синтезирован новый реагент на основе салицилового альдегида и исследовано взаимодействие меди(II) с этим реагентом (3-((E)-2-гидроксibenзилиден)гидрозоно)индолин-2-оном (R)) в отсутствие и присутствии дифенилгуанидина (ДФГ). Потенциометрическим методом в водно-этанольном среде определены константа диссоциации реагента: $pK = 9,66 \pm 0,02$. Нами установлено, что этанольный раствор R при pH 5 имеет полосу поглощения с максимумом ($\lambda = 326$ нм). Установлены оптимальные условия комплексообразования бинарного комплекса: $\lambda = 440$ нм, при pH 5. Исследование полученного комплекса в присутствии ДФГ показало, что под его влиянием образуется разнолигандный комплекс Cu(II)-R-ДФГ с максимальным светопоглощением 456 нм при pH 4 соответственно. Для выбора оптимальных условий изучено влияние времени и температуры на образование бинарных и разнолигандных комплексов. Бинарный комплекс Cu (II)-R устойчив в течение 2 часов при нагревании до 60 °С, а разнолигандный комплекс Cu(II)-R-ДФГ устойчив в течение 24 часов при нагревании до 80 °С.

Исследованные комплексные соединения образуются сразу после смешивания растворов компонентов. Соотношение компонентов в составе установлены методами изомолярных серий относительного выхода Старика-Барбанеля и сдвига равновесия. Все методы показали, что соотношение компонентов Cu(II)-R в бинарном комплексе равно

1 : 2, а в разнолигандном комплексе Cu(II)-R-ДФГ = 1 : 2 : 1.

Молярные коэффициенты светопоглощения, интервал линейности градуированного графика для определения меди(II), а также другие аналитические характеристики реагентов даны в таблице.

Таблица

Основные характеристики комплексов.

Комплекс	pH _{опт}	$\lambda_{\text{макс}}$, нм	ϵ	Соотношени е компонентов	Интервал линей. град. график мкг/мл
Cu-R	5	440	18000	1 : 2	0,26 – 1,536
Cu-R-ДФГ	4	456	22500	1 : 2 : 1	0,128 – 2,048

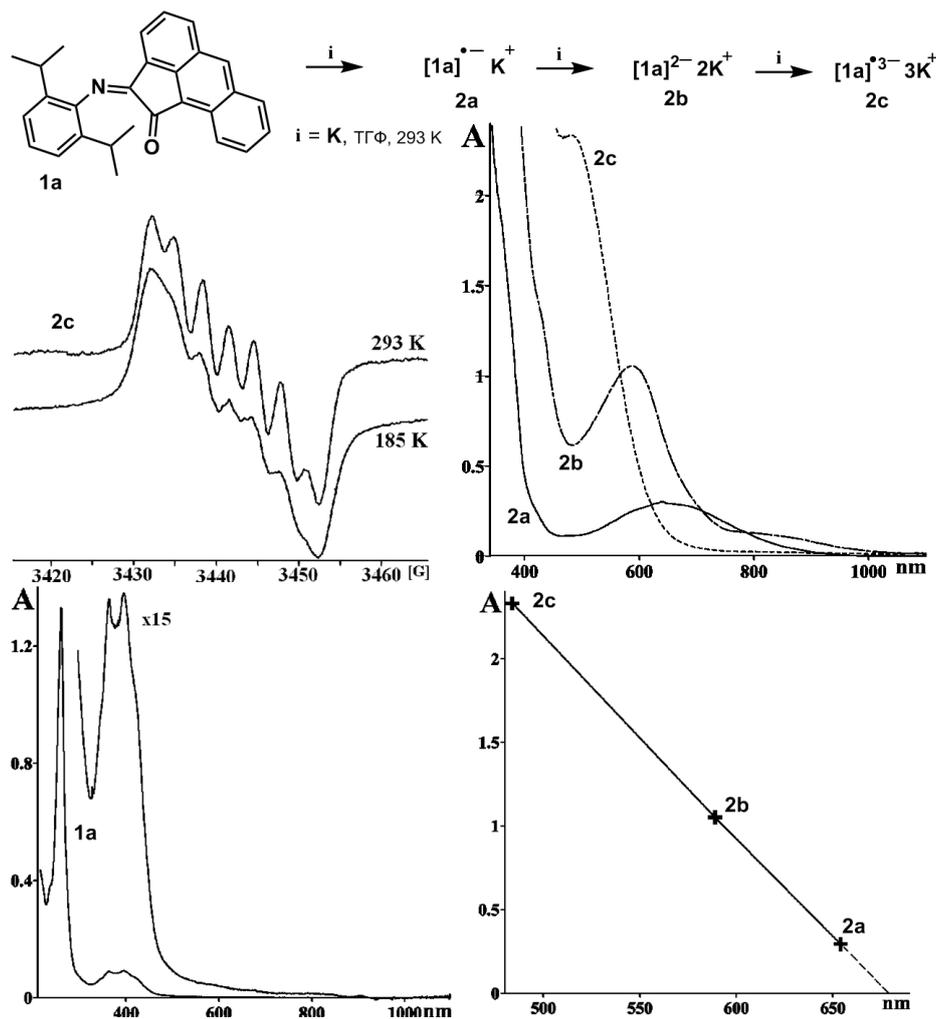
Изучено влияния посторонних ионов на определение Cu(II) в виде бинарных и разнолигандных компонентов. Определено, что разнолигандный комплекс меди(II) с (3-((E)-2-гидроксibenзилиден)гидрозоно)индолин-2-оном характеризуется высокими химико-аналитическими характеристиками. Разработанная методика применена для определения микроколичеств меди(II) в морской воде.

ВОССТАНОВЛЕНИЕ МОНО(ИМИНО)АЦЕАНТРЕНОНА КАЛИЕМ

Г.В. Маркин, А.Н. Лукоянов, С.Ю. Кетков, Г.Ю. Жигулин, В.А. Куропатов,
М.А. Лопатин, А.А. Беликов

Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук,
г. Нижний Новгород, Россия
mag@iomc.ras.ru

(Е)-2-(2,6-диизопропилфенилимино)ацеантрилен-1(2Н)-он (**1a**) взаимодействует с **К** в растворе ТГФ образуя последовательно калий (Е)-2-(2,6-диизопропилфенилимино)ацеантрилен-1(2Н)-он анион радикал (**2a**), дикалий (Е)-2-(2,6-диизопропилфенилимино)ацеантрилен-1(2Н)-он дианион (**2b**), трикалий (Е)-2-(2,6-диизопропилфенилимино)ацеантрилен-1(2Н)-он трианион - радикал (**2c**). g-фактор (2.00307) и расщепление на азоте А(¹⁴N) сигнала в спектре ЭПР **2c** относится к трианион-радикалу [**1a**]^{•3-}.



Максимумы полос в Vis-NIR спектрах **2c**, **2b** и **2a** одинаковой концентрации (484, 589, 654 нм соответственно) лежат на одной прямой, пересекающей ось длин волн в точке 678 нм, что соответствует энергии перехода 1,83 эВ не наблюдаемого в спектре нейтрального **1a**, но определяющему поглощение в интервале 680 – 480 нм возникающему при отрицательном заряде **1a**.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (№ 23-23-00474).

МОНО(ИМИНО)АЦЕАНТРЕНОНОВЫЙ КОМПЛЕКС БРОМИДА ОЛОВА(IV)

Г.В. Маркин, А.Н. Лукоянов, С.Ю. Кетков, Г.Ю. Жигулин,

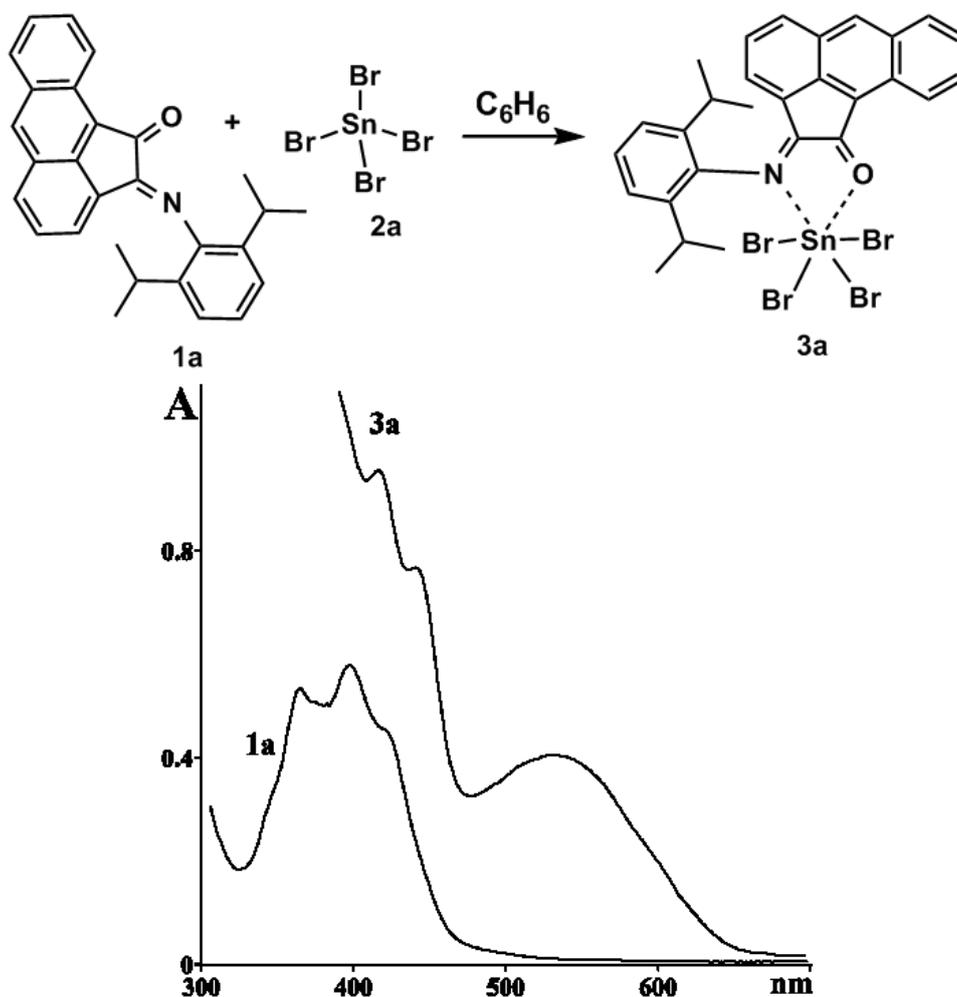
М.А. Лопатин, А.А. Беликов

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

г. Нижний Новгород, Россия

mag@iomc.ras.ru

(Е)-2-(2,6-диизопропилфенилимино)ацеантрилен-1(2H)-он (**1a**) взаимодействует с бромидом олова(IV) (**2a**) в растворе бензола, образуя координационный комплекс (2-(2,6-диизопропилфенилимино)ацеантрилен-1(2H)-он)олово(IV) бромид (**3a**). Комплекс **3a** кристаллизуется из горячего бензола 393 К (в запаянной дегазированной ампуле) в виде крупных красных кристаллов, обратимо меняющих цвет на зеленый при охлаждении до 183 К. Vis-NIR спектр комплекса **3a** в бензоле при 293 К содержит три полосы поглощения с максимумами 417, 442, 536 нм лежащими в более длинноволновой области спектра по сравнению с исходным иминокетоном **1a** (365, 398, 423 нм), что свидетельствует о координации атома олова по азоту и кислороду иминокетона **1a** и подтверждает структуру **3a**.



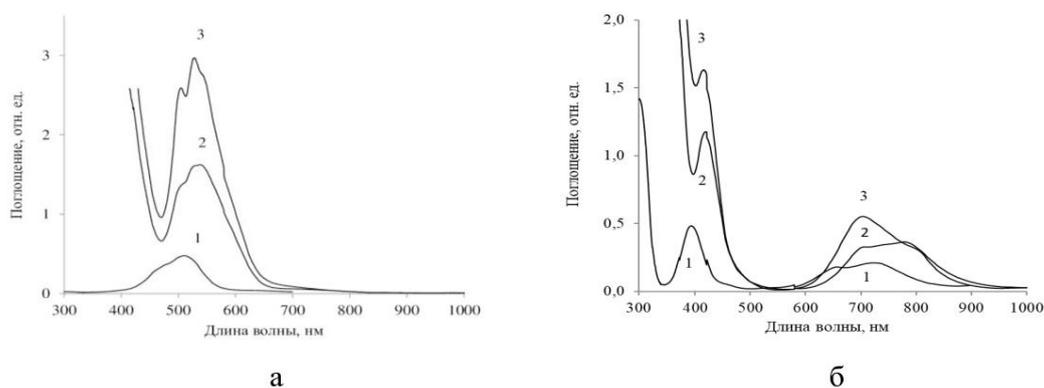
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (№ 23-23-00474) с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Аналитический центр ИМХ РАН»

СИНТЕЗ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА НОВЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДНЫХ ПОЛИОКСОВОЛЬФРАМОМЕТАЛЛАТОВ

Я.А. Мороз, Н.С. Лозинский

*Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко,
г. Донецк, Россия
jaroslavchem@mail.ru*

Полиоксовольфраматаллаты являются перспективными материалами для получения катализаторов реакций окисления органических соединений, фото- и электрокаталитических процессов разложения воды и поглощения углекислого газа, синтеза углеродных наноматериалов и т. д. [1]. В данной работе представлены результаты по синтезу новых вольфрамфосфатов и вольфрамосиликатов с органическими катионами во внешней сфере комплексов $Cat_n[P(Si)W_{12}O_{40}] \cdot xH_2O$, $Cat = (CH_3)_4N^+$; $(C_2H_5)_4N^+$, $[Fe(C_5H_5)_2]^+$, вольфрамфосфато- и вольфрамосиликатометаллатов $Cat_m[P(Si)W_{11}O_{39}Z(H_2O)] \cdot yH_2O$, $Cat = (CH_3)_4N^+$, $(C_2H_5)_4N^+$, а также вольфрамфосфато- и вольфрамосиликатометаллатов с гексаметилентетрамином во внутренней сфере комплексов, $Cat = Na^+$, NH_4^+ , $Z = Co^{2+}$, Ni^{2+} , Zn^{2+} . Соединения идентифицированы методами электронной и ИК-спектроскопии, а комплексы цинка – методами ИК-спектроскопии в таблетках с KBr и ЯМР 1H и ^{13}C в растворе D_2O . ИК-спектры синтезированных соединений в области валентных колебаний металл-кислородного каркаса имеют форму, аналогичную известным соединениям со структурой аниона Кеггина. Электронные спектры поглощения водных растворов подтверждают октаэдрическое окружение 3d-элементов, что согласуется со строением аниона Кеггина, в котором атом вольфрама замещен на другой элемент (см. рисунок) [2].



Электронные спектры поглощения растворов комплексов кобальта (а): 1 – $[Co(H_2O)_6]^{2+}$; 2 – $[PW_{11}O_{39}Co(H_2O)]^{5-}$, 3 – $[PW_{11}O_{39}Co(C_6H_{12}N_4)]^{5-}$ и комплексов никеля (б): 1 – $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$, 2 – $[PW_{11}O_{39}Ni(H_2O)]^{5-}$, 3 – $[PW_{11}O_{39}Ni(C_6H_{12}N_4)]^{5-}$

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, бюджетная тема «Углеродные наночастицы с заданной морфологией: синтез, структура и физико-химические свойства, FRES-2023-0006».

1. Roy S., Crans D.C., Parac-Vogt T.N., eds. Polyoxometalates in Catalysis, Biology, Energy and Materials Science. – Lausanne: Frontiers Media SA, 2019., 224 p.

2. Мороз Я.А., Лозинский Н.С., Лопанов А.Н. и др. Синтез и термические свойства тетраметиламмониевых и тетраэтиламмониевых солей вольфрамфосфатометаллатов с некоторыми 3d-элементами // Журн. неорг. химии. 2022., Т 67., № 2., С. 185 – 192.

КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ НИТРАТОВ ЛАНТАНОИДОВ С N,N-ДИМЕТИЛАЦЕТАМИДОМ: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА, СВОЙСТВА

М.С. Полухин¹, И.А. Караваяев¹, Е.В. Савинкина¹, Г.А. Бузанов², А.С. Кубасов²

¹ МИРЭА – Российский технологический университет, г. Москва, Россия

² Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, г. Москва, Россия
polukhin.max@yandex.ru

Получение оксидов РЗЭ в наноразмерном состоянии имеет особое значение для химии и химической технологии, что связано с широким спектром их свойств, позволяющим использовать их как компоненты при получении различных функциональных материалов: люминофоров, ТОТЭ, полупроводников и магнитов.

Одним из методов получения наноразмерных оксидов является метод «горения в растворе», одной из особенностей которого является одновременное присутствие в веществе-прекурсорке как молекул окислителя (зачастую роль окислителя выполняют нитраты РЗЭ), так и молекул восстановителя (топливо). Роль топлива выполняют различные координированные органические молекулы, в частности некоторые амиды, что делает изучение систем $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3\text{-DMAA-H}_2\text{O}$ (где $\text{Ln} = \text{Pr-Lu}$, а DMAA = N,N-диметилацетамид) актуальной задачей [1].

В настоящей работе были получены и охарактеризованы ряд комплексных соединений составов: $[\text{Ln}(\text{DMAA})_3(\text{NO}_3)_3]_{(\text{монокл.})}$, $[\text{Ln}'(\text{DMAA})_3(\text{NO}_3)_3]_{(\text{ромб.})}$, (где $\text{Ln} = \text{Pr-Dy}$, $\text{Ln}' = \text{Ho-Lu}$). Химический и фазовый состав выделенных веществ изучали методами элементного СНН-анализа, комплексонометрического титрования и РФА, молекулярную и кристаллическую структуру исследовали методами РСА и ИК-спектроскопии.

Метод ИК-спектроскопии был информативен для определения характера координации лигандов. В ИК-спектрах наблюдаются полосы поглощения при $\nu(\text{NMe}_2)$ 3412 cm^{-1} , $\nu_{\text{as1}}(\text{NO}_3)$ 1310 cm^{-1} , $\nu_{\text{as2}}(\text{NO}_3)$ 1404 cm^{-1} , $\rho(\text{NMe}_2)$ 1194 cm^{-1} , $\nu_{\text{s}}(\text{NO}_2)$ 1028 cm^{-1} , $\pi(\text{NO}_3)$ 818 cm^{-1} , $\omega(\text{NMe}_2)$ 748 cm^{-1} , $\delta_{\text{as}}(\text{NO}_3)$ 595 cm^{-1} говорят о координации нитрат-иона как бидентатно-хелатирующего лиганда. А полоса поглощения, соответствующая валентным колебаниям связи C=O $\nu(\text{C=O})$ 1605 cm^{-1} говорит о монодентатной координации DMAA через донорный атом кислорода карбонильной группы. Кристаллическая и молекулярная структура были изучены методом РСА, полученные вещества кристаллизуются в моноклинной ($\text{Ln} = \text{Pr-Dy}$) и ромбической ($\text{Ln}' = \text{Ho-Lu}$) сингонии, имеют молекулярное строение, в котором молекулы DMAA монодентатно координируются через атом кислорода, а нитрат-ионы проявляют бидентатно-хелатирующий характер координации, что подтверждает результаты ИК-спектроскопии.

Изучение процессов термолитиза методами ТГА-ДСК выделенных веществ показало, что их термический путь одинаков, температуры формирования оксидных фаз составляют от 450 до 650 °С. Конечные продукты термолитиза были изучены методом РСА, было показано, что образуются оксиды Ln_2O_3 , кубической сингонии, пр.гр. $Ia\bar{3}$ и Pr_6O_{11} , Tb_4O_7 , размер которых определяли с помощью ПЭМ. На микрофотографиях видно, что образуются агломераты размером от 50 до 100 нм.

1. Savinkina E.V., et.al. A series of urea complexes with rare-earth nitrates: Synthesis, structure and thermal decomposition // Inorg. Chim. Acta. 2022., V. 532., P. 120759.

**КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ НИТРАТА СЕРЕБРА(I)
С НЕКОТОРЫМИ АМИДАМИ В КАЧЕСТВЕ ЛИГАНДОВ: СИНТЕЗ,
СТРУКТУРА, СВОЙСТВА**

Р.А. Родригес Пинедо¹, И.А. Караваяев¹, Е.В. Савинкина¹, Г.А. Бузанов², А.С. Кубасов²

¹*МИРЭА – Российский технологический университет, г. Москва, Россия*

²*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, г. Москва, Россия
rodrigues.pineda@yandex.ru*

Координационные соединения переходных металлов, в том числе на основе ионов серебра(I), с азот и кислородсодержащими лигандами представляют большой интерес с точки зрения современной химической технологии и прикладного материаловедения как потенциальные компоненты катализаторов в тонком органическом синтезе, различных люминесцентных и магнитных материалов, а также как прекурсоров при получении наночастиц Ag/Ag₂O [1]. Кроме этого они могут использоваться в качестве эффективных антибактериальных агентов [2].

В настоящей работе были получены и структурно охарактеризованы координационные соединения нитрата серебра(I) с карбамидом (Ur), ацетамидом (AA) и N,N'-диметилкарбамидом (Me₂Ur) состава [Ag₂(Ur)₂(NO₃)₂]_n (**I**, P2₁/n), [Ag(AA)(NO₃)]_n (**II**, P2₁/n) и [Ag₂(Me₂Ur)(NO₃)₂]_n (**III**, C_c). Идентификацию выделенных целевых продуктов осуществляли с помощью СНН-анализа, рентгенодифракционных методов (рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ), ИК-спектроскопии.

Методом ИК-спектроскопии был установлен характер координации амидных лигандов и нитрат-ионов. В спектре пропускания комплекса **I** наблюдается расщепление полосы $\nu(\text{C}=\text{O})$ на 2 компоненты при 1710 см⁻¹ и 1654 см⁻¹, а также смещение полос $\nu(\text{N}-\text{H})$ в сторону меньших частот (3445 и 3350 см⁻¹) по сравнению с некоординированной молекулой карбамида (3450 и 3362 см⁻¹), что говорит о мостиковой бидентатной координации лиганда через донорные атомы кислорода и азота. Пик поглощения валентного колебания карбонильной группы в соединении **II** смещен в сторону меньших частот (1665 см⁻¹). Таким образом, молекула ацетамида проявляет монодентатную координацию через атом кислорода карбонильной группы. В случае комплекса **III** так же, как и в случае соединения **I**, полоса $\nu(\text{C}=\text{O})$ расщепляется на 2 составляющие, но они имеют меньшие значения волновых чисел (1652 и 1636 см⁻¹), что может указывать на мостиковую координацию молекулы N,N'-диметилкарбамида через атом кислорода с двумя независимыми центрами Ag(1) и Ag(2). На ИК-спектрах соединений **I** – **III** наблюдалось расщепление полосы асимметричных валентных колебаний $\delta_{\text{as}}(\text{NO}_2)$ нитрат-иона (1384 см⁻¹) на 2 компоненты при 1343–1391 и 1314 – 1287 см⁻¹, это говорит о бидентатной и, возможно, монодентатной координации нитрат-иона.

Данные РСА подтверждают результаты ИК-спектроскопии. Полученные координационные соединения представляют собой 1D-, 2D- и 3D-координационные полимеры (соединения **I**, **III** и **II** соответственно).

1. Ng Kwan-Ming et al. Silver(I) affinities of amides: a combined ab initio and experimental study // Royal Society of Chemistry. 2004., V. 6., P. 144 – 153.

2. Rendosova M. et al. New silver complexes with bioactive glycine and nicotinamide molecules – Characterization, DNA binding, antimicrobial and anticancer evaluation // Journal of Inorganic Biochemistry. 2017., V. 168., P. 1 – 12.

СИНТЕЗ И СПЕКТРЫ КРС ХЛОРОКОМПЛЕКСОВ $AlCl_3$ С ХЛОРИДАМИ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

А.Б. Салюлев, Э.Г. Вовкотруб

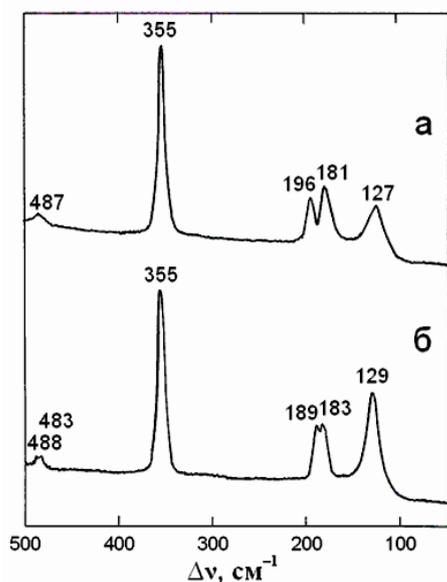
*Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия
salyulev@ihte.uran.ru*

Трихлорид алюминия, являющийся одним из наиболее сильных комплексообразователей, в среде расплавленных хлоридов щелочных металлов образует прочные комплексные анионы $AlCl_4^-$ (T_d) и $Al_2Cl_7^-$ (симметрия D_{3d} или C_{2v}). Однако в твердом состоянии известны двойные соединения только одного состава $M[AlCl_4]$ с $M = Cs \div Li$. В тоже время, соединения типа $M[Al_2Cl_7]$, где M – крупный органический катион, хорошо известны. Существование твердых комплексов $M[A_2\Gamma_7]$ где $A = Al, Ga$; Γ – галоген, обнаружено в родственных системах $MBr-AlBr_3$ и $MCl-GaCl_3$ ($M = Cs, Rb, K$), для которых ионы $AlBr_4^-$, $Al_2Br_7^-$, $GaCl_4^-$ и $Ga_2Cl_7^-$ присутствуют и в расплавленных смесях. Это побудило нас дополнительно исследовать продукты взаимодействия $AlCl_3$ с хлоридами щелочных металлов, полученные различными способами.

Высокоочищенный $AlCl_3$ сплавляли с хлоридами щелочных металлов в запаянных кварцевых ампулах, которые потом медленно охлаждали. Был опробован также новый способ, в котором трихлорид алюминия вместе с порошкообразными $CsCl$, $RbCl$, KCl или $NaCl$ выдерживали в течение двух-трех недель при $20 - 25$ °C в запаянных кварцевых ампулах в среде безводного сжиженного хлороводорода, в котором $AlCl_3$ хорошо растворим. Затем ампулы вскрывали и HCl испаряли. Твердые продукты взаимодействия исследовали под микроскопом марки «Leica DMLM» спектрометра «Renishaw U1000» (Ar^+ – лазер, мощность до 25 мВт, объективы $\times 20$, $\times 50$ и $\times 100$) через стенки стеклянных микрокювет и реакционных ампул.

В спектрах КРС твердых образцов, полученных обоими способами, зафиксированы только полосы комплексных анионов $[AlCl_4]^-$ (см. рисунок): $Cs[AlCl_4]$ ($488 + 483, 355, 189 + 183, 129$ cm^{-1}), $Rb[AlCl_4]$ ($488, 357, 190 + 186, 128$ cm^{-1}), $K[AlCl_4]$ ($487, 355, 196 + 181, 127$ cm^{-1}) и $Na[AlCl_4]$ ($494 + 477, 350, 198 + 182, 130$ cm^{-1}). При описанных условиях комплексные соединения состава $M[Al_2Cl_7]$ не образуются, поскольку полосы анионов $[Al_2Cl_7]^-$ ($\sim 430, 310, 160, 100$ cm^{-1}) в спектрах отсутствуют.

Наши данные, полученные с использованием нового препаративного метода, дополняют имеющиеся сведения о типе хлорокомплексов, их спектропических характеристиках и условиях образования при взаимодействии компонентов в бинарных системах $AlCl_3-MCl$ (M – щелочной металл).



Спектры КРС хлорокомплексов $K[AlCl_4]$, образовавшегося после сплавления KCl с $AlCl_3$ (а) и $Cs[AlCl_4]$, образовавшегося после совместной выдержки $CsCl$ и $AlCl_3$ в среде безводного жидкого HCl (б)

IN SITU ЭПР, УФ-ВИД И ИК-ИССЛЕДОВАНИЕ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА В ПОЛИМЕРНЫХ КОМПЛЕКСАХ МЕДИ С ОСНОВАНИЯМИ ШИФФА

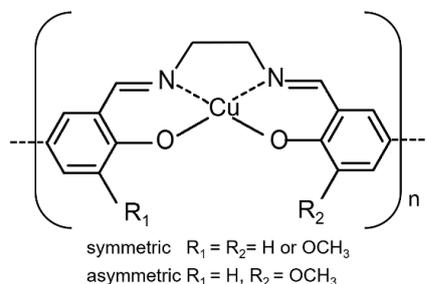
А.М. Тимонов¹, Е.А. Дмитриева²

¹ *Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, г. Санкт-Петербург, Россия*

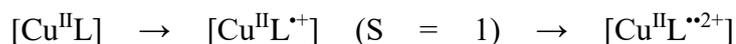
² *Leibniz Institute for Solid State and Materials Research, Dresden, Germany*

amtimonov@mail.ioffe.ru

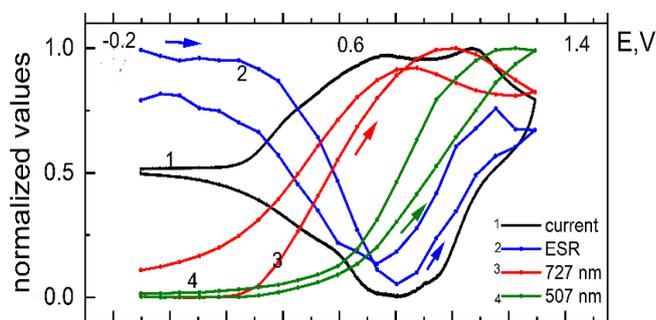
Полимерные комплексы меди(II) как с симметричными, так и с асимметричными лигандами саленового типа были подробно исследованы методами ЭПР, УФ-вид-БИК и НПВО-Фурье-спектроскопии.



Прослежено *in situ* образование носителей заряда в допированных полимерах, изучена их структура, оптические и магнитные свойства. На основании экспериментальных спектроскопических данных мы подтвердили образование в полимерных комплексах поли-[Cu(Schiff)] следующих окисленных частиц:



(дирадикальный дикатион), L: саленовый лиганд.



Циклическая вольтамперограмма (1), изменение интенсивности ЭПР-сигнала (2) и характеристические полосы поглощения (3,4), полученные при окислении/восстановлении полимерной пленки poly-[Cu(Sal-CH₃OSal)en] (асимметричный лиганд)

В начале инжекции заряда в полимер образуются катион-радикалы Cu(II)-сален, ферромагнитно связанные с неспаренными электронами ионов Cu(II). Катион-радикалы Cu(II)-сален существуют как в виде π-связанного димера, так и в неагрегированном состоянии. При высоком уровне окислительного легирования образуется трехспиновая система, включающая один спин от иона Cu(II) и два спина, локализованные на лигандном каркасе, причем последние антиферромагнитно связаны. ИК-спектроскопический анализ подтверждает, что в трех исследованных полимерах образование окисленных частиц преимущественно происходит на лигандном каркасе. На зарядо-спиновую делокализацию в одноэлектронных окисленных полимерных комплексах поли-[Cu(Schiff)] влияют электронодонорные заместители в фенолятных фрагментах лиганда и ортогонально ориентированный неспаренный спин иона Cu(II). Использование полимеров меди(II) с асимметричными саленовыми лигандами позволяет точно настраивать электрохимические и оптические свойства функциональных полимерных материалов, соответствующих различным применениям, связанным с окислительно-восстановительным процессом.

**ИК-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСНОГО
СОЕДИНЕНИЯ ПИРИДИЛАЗОНАФТОЛА С АЦЕТАТОМ ЦИНКА**

Г.А. Абдуллаева, С.С. Муродов, Б.С. Торамбетов, Ш.Ш. Даминова
Национальный университет Узбекистана им. М.Улугбека, г. Ташкент, Узбекистан
abdullayevag615@gmail.com

Инфракрасная спектроскопия (ИК) является одним из наиболее удобных и доступных физических спектральных методов изучения строения химических соединений.

В данной работе представлены результаты, полученные методом ИК-спектроскопии, проведенные для идентификации функциональных групп, а также для определения координационных центров в новых комплексных соединениях пиридилазонафтола (PAN) с ацетатом цинка. С помощью реакции обмена получен комплекс Zn^{2+} с PAN, содержащий $[Zn(C_{15}H_{10}N_3O)_2] \cdot 2H_2O$ в твердом состоянии.

В ИК-спектре лиганда обнаруженные полосы поглощения на частотах 1606 – 1620 cm^{-1} , отнесены к характеристическим симметричным и ассиметричным валентным колебаниям C=N [1], полосы поглощения, обнаруженные при 1474 – 1504 cm^{-1} , относятся к колебаниям связи N=N. В ИК-спектре комплекса наблюдаются полосы поглощения лиганда с соответствующими сдвигами обусловленными комплексообразованием. В спектрах комплексных соединений синтезированных на основе лиганда PAN, отсутствуют полосы поглощения в длинноволновой области 3178 – 3271 cm^{-1} , которые соответствуют гидроксогруппе в лиганде, что позволяет сделать вывод об ионном характере связи между комплексообразователем и кислородом. Полосы валентных колебаний C=N [2], которые появляются в свободном лиганде при 1606 – 1620 cm^{-1} , смещены в коротковолновую область в комплексах и наблюдаются в диапазоне 1596 – 1613 cm^{-1} для C=N. Эти полосы относятся к участкам C=N пониженного порядка связи. Это может быть объяснено делокализацией электронной плотности металла в π -системе лиганда, что указывает на координацию азота группы C=N с атомами металла. Полосы поглощения, соответствующие симметричным и ассиметричным валентным колебаниям группы N=N обнаружены при 1469 – 1528 cm^{-1} соответственно, причем более сильное смещение в область низких частот наблюдается по ассиметричным колебаниям группы N=N относительно лиганда, что является подтверждением предположения о координации лиганда также через атом азота группы N=N [3]. На более низких частотах комплексы проявляли полосы около 535 cm^{-1} (M-O) и 500 cm^{-1} (M-N). Таким образом, на основании результатов ИК-спектроскопического изучения лиганда и его комплекса можно сделать вывод, что лиганд при синтезе комплекса с ацетатом Zn(II) координируется тридентатно атомом гетероциклического азота пиридинового кольца и кислородом гидроксильной группы молекулы L.

1. Казицына А.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии. М.: Книга по Требованию., 2013., С. 264.

2. Накамото К. Ифтракрасные спектры неорганических и координационных соединений. Мир., 1996., С. 204.

3. Торамбетов Б.С., Кадилова Ш.А., Зияев А.А., Абреймов А.Т. ИК-спектроскопическое исследование комплексных соединений 2-амино-5-этилтио-1,3,4-тиадиазола с ионами кобальта(II), никеля(II), меди(II) и цинка // Universum: химия и биология : электрон. научн. журн. 2020., № 9 (75)., С. 56 – 61.

**СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИЙ
КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ КОБАЛЬТА(II, III)
С ТРИЭТИЛЕНТЕТРАМИНОМ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ**

Н.В. Щеглова¹, Т.В. Попова²

¹ *Марийский государственный университет, г. Йошкар-Ола, Россия*

² *Государственный гуманитарно-технологический университет,*

г. Орехово-Зуево, Россия

ecoanalit@marsu.ru

Вариативность пространственного расположения тетраденатного триэтиленetetрамина в координационном полиэдре октаэдрической симметрии, а также значительная фармакологическая активность комплексов кобальта(II,III) обуславливает повышенный интерес к синтезу и исследованию этих соединений [1 – 4].

В данной работе с применением спектрофотометрического и потенциометрического методов проведено изучение процессов комплексообразования (II, III) с триэтилентетрамином в водных растворах. При детальном исследовании электронных спектров поглощения растворов комплексных соединений кобальта(II, III) с teta установлено, что в видимой области спектра для изучаемых хелатов отсутствуют характеристические полосы светопоглощения. Однако интенсивная коричневая окраска водных растворов полиаминных координационных частиц кобальта(II) и коричнево-красная комплексов кобальта(III) позволяют осуществлять исследование реакций комплексообразования по изменению оптических характеристик при варьировании компонентного состава растворов. Для получения триэтилентетраминного комплекса кобальта(III) использовали реакцию окисления полиаминного хелата кобальта(II) пероксидом водорода. Установлено, что катионы кобальта, независимо от состояния, окисления формируют в растворах комплексные частицы с teta при эквимольном соотношении металлоцентра и лиганда, а оптимальным для образования хелатов интервал кислотности среды является диапазон pH больше 5,5. Для определения численных значений констант устойчивости координационных частиц $[\text{Co}(\text{teta})]^{2+}$ ($\lg\beta = 11,50$) и $[\text{Co}(\text{teta})]^{3+}$ ($\lg\beta = 34,42$) были использованы экспериментально полученные зависимости светопоглощения растворов от pH и расчетный метод Россотти.

1. Щеглова Н.В., Шевченко А.И., Попова Т.В., Смотрина Т.В., Софьина С.Ю. Кинетические особенности пероксидного окисления аминокарбоксилатов кобальта(II) в водных растворах // Вестник Технологического университета. 2016., Т. 19., № 23., С. 29 – 32.

2. Arumugham M.N., Gopinathan H., Sumithra M., Baskaran S., Kumar R., Kaviani S. New cobalt(III) complex with triethylenetetramine and 2,2'-bipyridine: synthesis, crystal structure, DNA interaction, hirshfeld surface, DFT analysis, and cytotoxicity // Inorganic and Nano-Metal Chemistry. 2021., № 4., P. 1 – 12.

3. Chetal M., Talwar D., Singh R., Arora S., Bhardwaj V., Sahoo S. Ch., Kumar R., Sharma R. Triethylenetetramine complexes of cobalt(III) having anion binding sites: synthesis, characterisation, crystal structure, anti-bacterial and anti-cancer properties of $[\text{Co}(\text{trien})(\text{NO}_2)_2]_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ and $[\text{Co}(\text{trien})(\text{NO}_2)_2]\text{SCN}$ // Journal of Chemical Sciences. 2021., Vol. 133., № 15., P. 1 – 12.

4. Щеглова Н.В., Попова Т.В., Смотрина Т.В. Особенности образования полиаминополикарбоксилатных комплексов кобальта(III) в водных растворах при пероксидном окислении комплексов кобальта(II) // Известия Академии наук. Серия Химическая

СЕКЦИЯ

**МЕТОДЫ ОПТИЧЕСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ И
КВАНТОВОЙ ХИМИИ В ИССЛЕДОВАНИИ
КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ**

**КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ЗОЛОТА(III) С ГИДРАЗОНАМИ
ПИРИДОКСАЛЯ И ПИРИДОКСАЛЬ-5-ФОСФАТА: УСТОЙЧИВОСТЬ,
ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ, ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С
МАКРОБИОМОЛЕКУЛАМИ**

Н.Н. Куранова, О.А. Пименов, М.Н. Завалишин, Д.Н. Яруллин, Г.А. Гамов
Ивановский государственный химико-технологический университет,
г. Иваново, Россия
ggamov@isuct.ru

В настоящее время комплексы золота(III) рассматриваются в качестве потенциальных антимикробных и противоопухолевых средств. Важным шагом на пути к разработке новых лекарств, основанных на комплексах Au^{3+} , является изучение их устойчивости в водном растворе. В настоящей работе сообщаются результаты исследования комплексообразования золота(III) с десятью гидразонами, производными известных биологически активных соединений, пиридоксаля и пиридоксаль-5-фосфата (альдегидных форм витамина B₆). Комплексообразование в водном растворе подтверждается данными масс-спектрометрии и флуоресцентной спектроскопии. Стехиометрический состав образующихся комплексов и их константы устойчивости определены методом спектрофотометрического титрования, а строение координационных соединений и природа их электронных спектров поглощения подробно исследованы при помощи квантовохимических расчетов высокого уровня. Комплексы достаточно устойчивы при физиологических значениях pH, как показывают диаграммы распределения. Также изложены результаты исследования взаимодействия тетрахлоаурата(III) с сывороточными альбуминами белка и человека, а также ДНК в дистиллированной воде и 0,1 М водном растворе NaCl. Гидролиз тетрахлоаурата(III), самоассоциация белков и взаимодействия, вовлекающие хлорид-ион, учтены при определении наиболее вероятного стехиометрического состава комплексов золота(III) с альбуминами и константы связывания. В случае системы золото(III)-ДНК, тип образующегося комплекса и константы равновесия определены по результатам спектрофотометрического титрования и спектроскопии кругового дихроизма, а кинетические флуоресцентные измерения использованы для изучения замещения бромистого этидия. Атомно-силовая микроскопия также использована, чтобы показать влияние форм золота(III) на ДНК. Результаты работы, изложенные в статьях [1-3], позволяют моделировать равновесный состав сложных систем, содержащих комплексы золота(III) с гидразонами, хлорид-ионы в концентрациях, близких к физиологическим, и биологические макромолекулы (белки и ДНК).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 22-73-10009, <https://rscf.ru/project/22-73-10009/>.

1. Kuranova N.N., Yarullin D.N., Zavalishin M.N., Gamov G.A.. Complexation of Gold(III) with Pyridoxal 5'-Phosphate-Derived Hydrazones in Aqueous Solution // *Molecules*. 2022., V. 27., № 21., 7346.

2. Zavalishin M.N., Pimenov O.A., Belov K.V., Khodov I.A., Gamov G.A. Chemical equilibria in aqueous solutions of $H[AuCl_4]$ and bovine or human serum albumin // *Journal of Molecular Liquids*. 2023. V. 389., 122914.

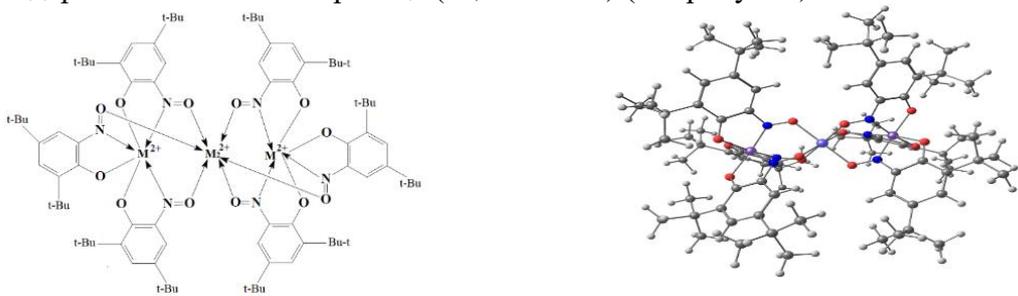
3. Akulinina A.A., Roshchin I.S., Konstantinov L.E., Yarullin D.N., Zavalishin M.N., Kholodkov I.V., Gamov G.A.. Gold(III)-DNA interaction in aqueous solution // *Journal of Molecular Liquids*. 2024. V. 398., 124212.

МОНОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ МАГНЕТИКИ НА ОСНОВЕ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ 3d-МЕТАЛЛОВ

И.Н. Щербаков, Ю.П. Туполова, В.И. Казачкова, И.И. Кроткий
Южный федеральный университет, г. Ростов-на-Дону, Россия
shcherbakov@sfnedu.ru

Высокоспиновые соединения моноядерных координационных соединений 3d-металлов с полидентатными органическими лигандами привлекают особое внимание научного сообщества среди комплексных соединений 3d-металлов в качестве основы для дизайна моноионных магнетиков (МИМ) – подкласса семейства мономолекулярных магнитов (МММ), способных к сохранению намагниченности на уровне одного парамагнитного металлоцентра. Богатая координационная химия переходных металлов позволяет гибко влиять на локальные электронно-спиновые состояния и магнитную анизотропию иона металла за счет рационального дизайна лигандного окружения, определяющего необходимую симметрию, природу донорных атомов и силу кристаллического поля. Для анализа экспериментальных магнитных свойств и формулирования магнетоструктурных корреляций важное значение играет доступность высокоуровневых квантово-химических методов расчета (CASSCF+NEVPT2/def2-TZVP) для моделирования спин-орбитального взаимодействия и параметров магнитной анизотропии (в рамках квазивырожденной теории возмущений – КВТВ).

В докладе будут представлены структурные корреляции магнитной анизотропии для комплексных соединений гекса- [1] и гептакоординированного кобальта(II), марганца(II) [2], Fe(II), Ni(II), полученные на кафедре физхимии ЮФУ. В частности, будет обсуждаться необычное электронное строение и магнитные свойства трехъядерного комплекса марганца (M , $M_c = Mn$) (см. рисунок).



Структура трехъядерных комплексов $[ML_3]M_c^{2+}[ML_3]$

На основании установленных корреляций будет представлен дизайн ряда семейств координационных соединений, представляющих собой гибкие платформы, обеспечивающие управление магнитной анизотропией и свойствами МММ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 22-23-00956).

1. Tupolova Yu.P., Lebedev V.E., Shcherbakov I.N. Can the continuous symmetry measure TPR6 measure the axial magnetic anisotropy in hexacoordinated Co(II) SIMs // *NJC.*, 2023., Vol. 47., P. 104847.

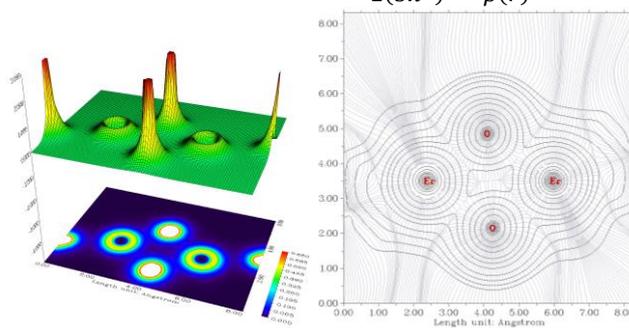
2. Shcherbakov I. N., Krotkii I. I., Kazachkova V. I., Lyubchenko *et al.* Field induced slow magnetic relaxation in linear homotrinnuclear manganese heterospin coordination compound with $S = 7/2$ ground state and intriguing spin density distribution // *Dalton Trans.* 2024., Vol. 53., N 16., P. 6860 – 6864.

ПРОМОЛЕКУЛЯРНОЕ ПРИБЛИЖЕНИЕ РАСЧЕТА ЭНЕРГИИ СВЯЗИ
ДЛЯ ОКСИДА ЛАНТАНИДОВ

Д.А. Ривас

Дальневосточный федеральный университет, г. Владивосток, Россия
rivasvelaskes.d@dyfu.ru

В последнее время большое внимание уделяется возможному использованию оксидов лантаноидов в наноматериалах для магнитной манипуляции nano-размерных структур [1]. На основе структурных параметров рентгеновской дифракции был проведен расчет (элементарная ячейка) оксидов лантаноидов (Er, La, Nd, Eu, Yb, Lu) со структурой X_2O_3 ($P6_3mc$) используя HF/B3LYP5 и псевдо-потенциалы [2], с целью топологического исследования и определения энергии связи в системе (см. рисунок). Используя метод наименьшего градиента плотности (анг. RDG) в промолекулярном приближении плотностей: $(r) = \sum_i \eta_i |\varphi_i(r)|^2$, φ_i – молекулярная волновая функция молекулярного орбитала (МО), η_i – коэффициент заселенности МО; мы определили критические области, связанные с нековалентными взаимодействиями: $RDG(\rho(r)) = \frac{1}{2(3\pi^2)^{1/3}} \frac{|\nabla\rho(r)|}{\rho(r)^{4/3}}$.



Карта поверхности промолекулярной плотности в системе Er_2O_3 ; плоскость (Er-O-Er-O) и отображенный градиент плотностей (шагом $\delta = 0,01$)

Для расчета энергии связи между атомами были использованы методы топологического анализа молекулярных структур, которые позволяют определить энергетические характеристики внутри системы из параметров в центрах критических областей, так называемые «критические точки» ($\nabla\rho(r_{кт}) \approx 0$).

В системы были обнаружены либо связующие (точка перевала электронной плотности), либо кольцевые критические точки (точка в центре ковалентные связи, образующие кольцо, соответствуют локальному минимуму плотности точек, падающих перпендикулярно плоскости кольца) на середине пары лантаноидов. Для оценки энергии связи между атомами мы использовали полуэмпирическую формулу для нейтральных систем [3]. Для системы X_2O_3 где $X = (Er, La, Lu)$, значения энергии связи в центре и (X-O) $E_{эс} \leftarrow 3,47[Kcal/mol]$ (энергия связи водородной связи $OH \dots O$) [4].

Работа выполнена при поддержке государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № FZNS-2024-0013)

1. Picasso C, Salinas Y, Et al. Lanthanide (Eu, Tb, La)-Doped ZnO...// J. Nanomater. 2022., V. 12., №13., P. 2265.
2. Dolg, M., Stoll, et al. H. Energy-Adjusted Pseudopotentials. ...// Theor. Chim. Acta. 1989., V. 75., P. 173–194.
3. Saeedreza E., Tian Lu, et al. Exploring Nature and Predicting Strength... // J. Comput. Chem. 2019., V. 40., №32., P. 2868 – 2881
4. Lewis D. Hydrogen Bonding ...// Sci. World J. 2004., V. 4., P.1074 – 1082.

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ПОЛУЧЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ КАРБОНАТОВ ПУТЕМ ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА К ЭПОКСИДАМ

Е.С. Филимонов, М.В. Папезжук, А.Ю. Головкина, Е.М. Пилунова
 Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия
 Ef20082004@inbox.ru

Во всем мире растет обеспокоенность глобальным потеплением. В связи с этим возник повышенный интерес к сокращению выбросов углекислого газа. Одним из таких решений является конверсия углекислого газа в полезные продукты, например, реакция циклоприсоединения CO_2 к эпоксидам с получением циклических карбонатов, которые широко применяются как апротонные растворители, электролиты во вторичных батареях и т.д.

Циклоприсоединение углекислого газа к эпоксиду происходит в одну стадию. Возможно два механизма реакции путем нуклеофильной атаки атома кислорода CO_2 на атом углерода эпоксида в положении α или β (см. рисунок 1).

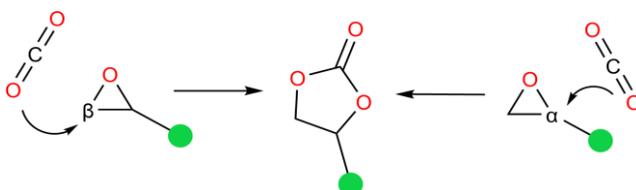


Рис. 1. Возможные механизмы реакции циклоприсоединения углекислого газа

Для изучения механизма реакции выбраны модельные CH_3 - и CF_3 - замещенные эпоксиды. Геометрии, энергии и термохимия продуктов, реагентов и переходных состояний были определены на уровне теории PBE D4 def2-TZVP def2/J, переходные состояния были найдены с использованием протокола NEB-TS. Для учета сольватации дихлорметаном использована неявная модель растворителя CPCM ($\epsilon = 9,08$; $\text{refrac} = 1,424$). Все расчеты сделаны в программном пакете Orca.

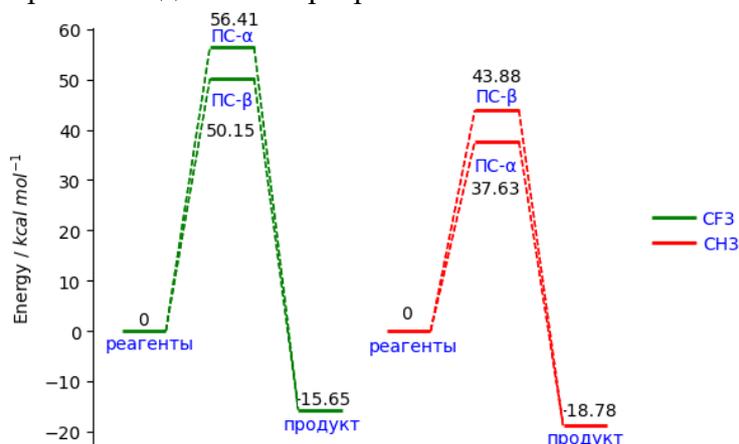


Рис. 2. Энергетический профиль реакции циклоприсоединения углекислого газа

Реакция с CF_3 -замещенным эпоксидом протекает по β -механизму, несмотря на благоприятное электронное взаимодействие по α -механизму. Это связано со стерической сложностью образования новой связи $\alpha\text{-C-O}$. Для CH_3 -замещенного эпоксида реакция идет по α -механизму, так как благоприятные электронные взаимодействия полностью перекрывают стерические сложности.

РЕКООРДИНАЦИЯ КАТИОНОВ МЕТАЛЛОВ И АММОНИЯ В КОМПЛЕКСАХ
БИС-АЗА-18-КРАУН-6-СОДЕРЖАЩИХ ДИЕНОНОВ

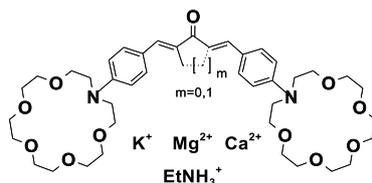
Р.О. Старостин^{1,2}, А.Я. Фрейдзон¹, С.П. Громов^{1,2}, М.Я. Мельников²

¹ НИЦ Курчатовский институт, КК «Кристаллография и фотоника»,
Центр фотохимии, г. Москва, Россия

² Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, г. Москва, Россия
star.roman-96@yandex.ru

Большое влияние на спектральные свойства комплексов типа гость-хозяин оказывает фотоиндуцируемая рекоординация катионов. Однако вклад рекоординации в фотофизику комплексов диеноновых красителей до сих пор мало изучен.

Явление рекоординации катиона в полости азакраун-эфирного макроцикла как в основном, так и в возбуждённом состояниях было обнаружено в комплексах стироловых красителей типа гость-хозяин [1] и исследовано методом функционала плотности [2]. Показано, что рекоординация связана с переходом между конформациями ионофора с различной эффективностью взаимодействия связанного катиона и краун-эфирного атома азота, сопряжённого с хромофорной группой. При образовании конформаций, где катион связан как с атомами кислорода, так и с краун-эфирным атомом азота, который исключен из цепи сопряжения, в спектрах поглощения наблюдается гипсохромный сдвиг. Спектр поглощения конформаций, образующихся при координации только по атомам кислорода, а краун-эфирный атом азота остаётся в цепи сопряжения, мало отличается от спектра свободного красителя. В работе методом DFT и TDDFT исследованы бис-аза-18-краун-6-содержащие диеноны (см. рисунок) и их различные сольватные формы комплексов с катионами K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} и $EtNH_3^+$ стехиометрии 1:1, 2:1, 3:1.



Конформационные переходы, приводящие к рекоординации, изучали как в состоянии S_0 , так и в состоянии S_1 . Обнаружено, что для металлокомплексов относительная глубина минимумов энергии конформеров определяется поверхностной плотностью заряда на катионе и геометрическим соответствием между катионом и полостью макроцикла, а для аммонийных комплексов – пространственной ориентацией катиона и диенонового хромофора. При исследовании кинетики релаксационных процессов на поверхностях состояний S_0 и S_1 было доказано, что рекоординация катиона является наиболее вероятным механизмом структурной релаксации исследуемых комплексов.

Работа была выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 22-13-00064).

1. Freidzon A.Ya., Bagatur'yants A.A., Gromov S.P., Alfimov M.V. _Reoordination of a metal ion in the cavity of a crown compound: A theoretical study : 3. Absorption spectra and excited states of azacrown-containing styryl dyes and their complexes // Russ. Chem. Bull. 2008., V. 57., P. 2045 – 2055.

2. Freidzon A.Ya., Bagatur'yants A.A., Gromov S.P., Alfimov M.V. Reoordination of a metal ion in the cavity of an arylazacrown ether: Model study of the conformations and microsolvation of calcium complexes of arylazacrown ethers // Int. J. Quantum Chem. 2004., V. 100., №. 4., P. 617.

**ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ИОНОВ ЕВРОПИЯ(III)
И ТЕРБИЯ(III) С ЛИМОННОЙ И ТЕРЕФТАЛЕВОЙ КИСЛОТОЙ В ВОДНЫХ
РАСТВОРАХ МЕТОДАМИ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ
И ЛЮМИНЕСЦЕНТНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ**

П.Б. Гусева, Я.Э. Саитов, А.Р. Бадиков, Н.А. Богачев, А.С. Мерещенко

Санкт-Петербургский государственный университет,

г. Санкт-Петербург, Россия

polyasic@yandex.ru

Соединения трехзарядных ионов лантаноидов находят широкое применение в составе материалов с перспективными оптическими, полупроводниковыми, биологически активными и другими свойствами. Зачастую соединения РЗЭ синтезируются из раствора. При этом комплексообразование иона лантаноида с органическим лигандом, который может выступать как в качестве реагента (синтез металлоорганических каркасных структур), так и в качестве вспомогательного вещества, предшествует формированию целевого продукта. Исследование этого процесса для раскрытия механизма кристаллизации соединений на основе ионов лантаноидов является важной задачей.

В настоящей работе методом потенциометрического титрования были исследованы растворы, содержащие ион Eu^{3+} или Tb^{3+} и лиганд лимонной или терефталевой кислоты в заданных стехиометрических соотношениях, получены экспериментальные зависимости рН раствора от степени протонирования лиганда. При помощи математического моделирования были найдены характерные для того или иного диапазона рН раствора комплексные формы и соответствующие им значения констант устойчивости.

Для цитратных растворов Eu^{3+} , Tb^{3+} при соотношении металл – лиганд 1 : 2 предложена модель равновесий (заряды опущены): $\text{Ln}(\text{H}_3\text{Cit})_2 \leftrightarrow \text{Ln}(\text{H}_2\text{Cit})_2 \leftrightarrow \text{Ln}(\text{HCit})_2 \leftrightarrow \text{Ln}_2(\text{HCit})_2\text{Cit}_2 \leftrightarrow \text{Ln}_2(\text{HCit})\text{Cit}_3 \leftrightarrow \text{Ln}_2\text{Cit}_4$, где Cit^{4-} - полностью депротонированный анион лимонной кислоты. Для терефталатных растворов Eu^{3+} , Tb^{3+} в кислой среде комплексообразование слабое, устойчивые формы начинают образовываться при рН ~ 5. При дальнейшем увеличении щелочности раствора образуются гидролитические комплексные формы. Спектры возбуждения люминесценции и эмиссии растворов Eu^{3+} , Tb^{3+} – лимонная кислота соответствуют двум группам комплексов с индивидуальной симметрией металлоцентра, а спектры растворов Eu^{3+} , Tb^{3+} – терефталевая кислота – только одной группе комплексов. Изменение тонкой структуры полос, сверхчувствительных к окружению иона лантаноида, для цитратных растворов Eu^{3+} , Tb^{3+} приходится на диапазон рН 8 – 11, где происходит переход от мономерных к димерным комплексам в соответствующих системах. В терефталатных растворах Eu^{3+} , Tb^{3+} тонкая структура сверхчувствительных полос не изменяется с кислотностью среды, но максимальная их интенсивность наблюдается для интервала рН 4,5 – 6, в котором находится максимум содержания терефталатных комплексных форм, а гидролиз ионов лантаноидов еще незначителен.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант № 22-73-10040, <https://rscf.ru/project/22-73-10040/>. Исследования проведены с использованием оборудования ресурсных центров Научного парка СПбГУ «Нанотехнологии», «Оптические и лазерные методы исследования вещества» и «Термогравиметрические и калориметрические методы исследования», «Криогенный отдел», «Методы анализа состава вещества», «Рентгенодифракционные методы исследования», «Инновационные технологии композитных наноматериалов», «Магнитно-резонансные методы исследования».

ИЗУЧЕНИЕ КОРРЕЛЯЦИЙ ВЕЛИЧИН ХИМИЧЕСКИХ СДВИГОВ СИГНАЛОВ
В СПЕКТРАХ ЯМР ^1H С ЭНЕРГИЕЙ СВЯЗИ МЕТАЛЛ-ЛИГАНД В ЛЕТУЧИХ
КОМПЛЕКСАХ Zr И Ir

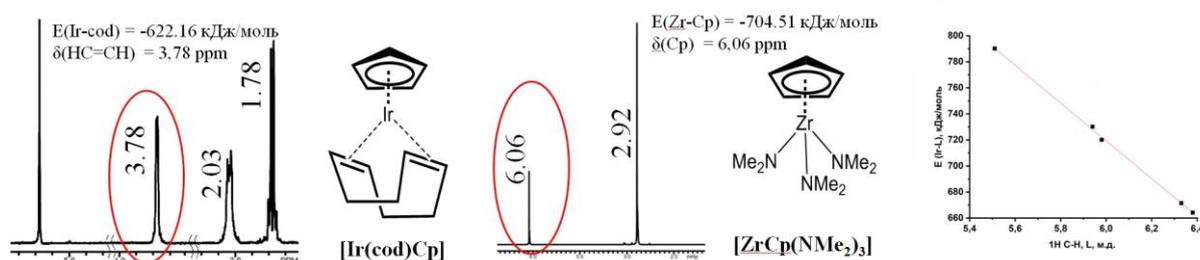
И.Ю. Ильин, Е.С. Викулова

Институт неорганической химии СО РАН, г. Новосибирск, Россия

ilyin@niic.nsc.ru

Метод CVD (в частности MOCVD – химическое осаждение из газовой фазы с использованием металлоорганических прекурсоров и ALD – атомно-слоевое осаждение) является перспективным способом получения тонкопленочных материалов, применяемых в различных областях промышленности. Преимуществами метода являются: простота организации эксперимента; возможность варьирования состава, морфологии и структуры покрытий; а также возможность использования субстратов сложной формы. Поскольку организация CVD эксперимента и характеристики пленок напрямую зависят от свойств выбранных прекурсоров, особое внимание уделяется получению новых прекурсоров и изучению их термохимических характеристик. Актуальной также является задача нахождения простого алгоритма выбора перспективных соединений-прекурсоров, на основании их термостабильности. Учитывая, что термическая стабильность, обусловлена внутримолекулярными взаимодействиями (в простейшем случае – энергетикой связи металл-лиганд) – эта задача может быть решена с помощью квантово-химических расчётов, а простым методом предварительного анализа может стать ЯМР.

В ходе данной работы были синтезированы и охарактеризованы различными методами (РСА, ИК, ЯМР, СНН) комплексы иридия(I) $[\text{Ir}(\text{cod})\text{L}]$ (cod – циклооктадиен-1,5; L = CpX – алкилзамещенный циклопентадиенил: CpMe, CpMe₄, Cp*, CpEt, CpPr, Cp*n*-Bu, Cp(^tBu)₃; L = β-dik – acac, tfac, hfac, btfac) и циркония(IV) $[\text{ZrCpL}_3]$ (L = NMe₂, NMeEt, NEt₂). Полученные комплексы переходят в газовую фазу полностью и без разложения, что является важным качеством для использования их в качестве CVD прекурсоров. Анализ результатов квантово-химических расчетов и ЯМР-спектров показал, что изменение лиганда L оказывает влияние на связи Ir–cod и Zr–Cp, что отражается на положении сигнала протонов (при двойной связи циклооктадиена для комплексов иридия и в ароматическом кольце для комплексов циркония) и величине энергий связи (см. рисунок). Учитывая, что сила взаимодействия металл-лиганд может существенно влиять на температуру разложения комплекса, найденные корреляции могут стать важным критерием для первичной оценки перспективности новых CVD прекурсоров.



Примеры структур, спектров и корреляций $E_{\text{св}}/\delta$ изученных комплексов

Работа выполнена в рамках Государственного задания Министерства образования и науки РФ 122111500007-6.

**СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИЙ
КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМАХ
МЕДЬ(II) - ТРИС-(1-ГИДРОКСИМЕТИЛ)АМИНОМЕТАН -
ЭТИЛЕНДИАМИН/ДИЭТИЛЕНТРИАМИН****Т.В. Попова¹, Н.В. Щеглова²**¹Государственный гуманитарно-технологический университет,
г. Орехово-Зуево, Россия²Марийский государственный университет, г. Йошкар-Ола, Россия
tvporova45@yandex.ru

В настоящее время гетеролигандные комплексы меди(II) рассматриваются в качестве перспективных прекурсоров для разработки селективных биосенсоров, специфических средств диагностики и высокоэффективных химиотерапевтических препаратов, что определяет интерес к установлению взаимного влияния разных комплексообразующих реагентов и их совместимости во внутренней координационной сфере металлоцентра [1 – 3].

В данной работе с применением спектрофотометрического и потенциометрического методов проведено изучение процессов гетеролигандного комплексообразования в водных растворах тройных систем медь(II)-трис-(1-гидроксиметил)аминометан-этилендиамин/диэтилентриамин. Установлено, что в слабощелочных растворах тройных систем реализуется координация катионами меди(II) полиаминных лигандов, а в сильнощелочных средах (pH > 8,8) формируются гетеролигандные комплексные частицы [CuEnTris]²⁺ и [CuDienTris]²⁺, состав которых подтвержден методом серий насыщения. Установлено также, что при ΔpH = 6,5 – 8,8 процесс гетеролигандного комплексообразования в тройной системе Cu(II):En:Tris = 1 : 1 : 1 сопровождается конкурирующими реакциями гидролиза катионов меди(II) с выделением в твердую фазу малорастворимого гидроксида меди(II). В электронных спектрах поглощения растворов [CuEnTris]²⁺ и [CuDienTris]²⁺ в видимой области характеристические максимумы светопоглощения спектра фиксируются на длинах волн 574 и 625 нм, которые не совпадают с таковыми для двойных систем, содержащих катионы меди(II), Tris, En или Dien с разным мольным соотношением.

На основе экспериментально полученных данных о влиянии pH на светопоглощение растворов исследованных тройных систем и с применением логарифмического метода Россотти были рассчитаны численные значения логарифмов констант устойчивости гетеролигандных хелатов [CuEnTris]²⁺ и [CuDienTris]²⁺, которые составили 12,82 и 20,55 соответственно.

5. Щеглова Н.В., Попова Т.В. Гетеролигандное комплексообразование в тройных системах никель(II)/медь(II)-иминодиуксусная кислота – полиамин // Известия Академии наук. Серия химическая. 2023., Т. 72., № 7., С. 1553 – 1559.

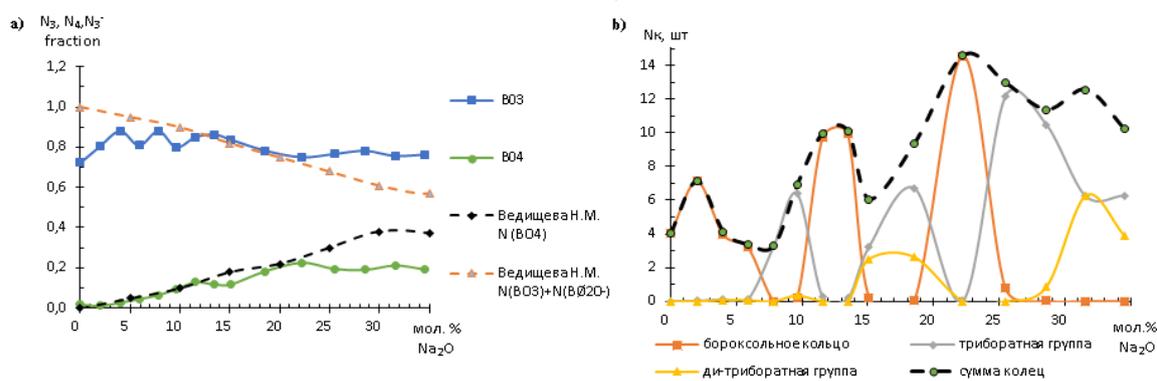
6. Оразаева О.А., Щеглова Н.В., Попова Т.В. Гетеролигандное и конкурирующее комплексообразование в тройных системах медь(II)-иминодиуксусная кислота-полиамин // Вестник Технологического университета. 2022., Т. 25., № 9., С. 12 – 17.

7. Щеглова Н.В., Попова Т.В. Смешанно-лигандные комплексы никеля(II) и меди(II) в реакциях конкурирующего хелатирования полиаминополиацетатными и полиаминными лигандами // Известия Академии наук. Серия химическая. 2020., Т. 69., № 9., С. 1771 – 1777.

РАСЧЕТ КОЛИЧЕСТВА ЦЕПОЧЕЧНЫХ И КОЛЬЦЕВЫХ ГРУППИРОВОК И
ИХ СТАБИЛЬНОСТИ В РАСПЛАВАХ $x\text{Na}_2\text{O}-(100-x)\text{B}_2\text{O}_3$ МЕТОДОМ
КВАНТОВОЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ

М.А. Самойлова, М.М. Цымбалист, А.А. Юрьев
Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия
mari.makarenko.1993@mail.ru

В работе рассчитана локальная геометрия атомной структуры расплава $x\text{Na}_2\text{O}-(100-x)\text{B}_2\text{O}_3$ при $T = 1273\text{ K}$ с шагом 2 мол.% Na_2O для составов от 0 до 34 мол.% Na_2O . Расчеты проводились с использованием программного кода VASP для суперячейки из 246 – 250 атомов (чтобы в ней было целое число единиц Na_2O и B_2O_3). На рисунке приведена доля трех- и четырехкоординированных атомов бора, N_3 и N_4 в сравнении с данными Ведищевой Н.М. 1996, а также количество различных структур на основе шестиатомных колец в зависимости от содержания щелочного оксида.



Доля группировок BO_3 и BO_4 (a) и количество разных кольцевых структур (b)

Из рисунка видно, что приблизительно до 30 мол.% Na_2O количество тетраэдров BO_4 растет, затем снижается. После 30 мол.% Na_2O доля четырехкоординированного бора начинает снижаться, тогда как происходит рост числа метаборатных треугольников. Согласно проведенным расчетам (см. рисунок b), зависимость доли колец от состава ведет себя немонотонно. Их суммарное количество достигает максимума 14,6 шт/ячейку при 22 мол.% Na_2O . Происходит непрерывная трансформация одного типа кольцевых групп в другие. Так, например при ~8, 15, 25 мол.% Na_2O боркосольные кольца преобразуются в триборатные группы, а триборатные группы преобразуются в ди-триборатные при ~30 мол.% Na_2O . Метаборатные группы практически не встречаются, лишь для некоторых концентраций они найдены в пределах 1,37%. После 35 мол.% будет проведено дополнительное исследование, так как должен происходить распад всех кольцевых групп. Можно попытаться сравнить найденные трансформации с найденными в экспериментальных КР-спектрах, но, возможно, для этого потребуются более точные спектроскопические измерения.

Расчеты проведены на суперкомпьютере «Уран» ИММ УрО РАН.
Работа выполнена в рамках госзадания ИМЕТ УрО РАН.

КАТАЛИЗ РАСПАДА КУМИЛГИДРОПЕРОКСИДА КОМПЛЕКСАМИ МЕДИ(II): РЕГУЛИРОВАНИЕ АКТИВНОСТИ КАТИОНА КАТАЛИЗАТОРА

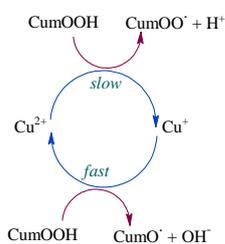
Ю.В. Берестнева¹, Е.В. Ракша², Н.А. Туровский³, А.Б. Ересько², Д.М. Худоба²¹Федеральный научный центр агроэкологии, комплексных мелиораций и защитного лесоразведения РАН, г. Волгоград, Россия²Объединенный институт ядерных исследований, г. Дубна, Россия³Донецкий государственный университет, г. Донецк, Россия

berestnevayuv@mail.ru

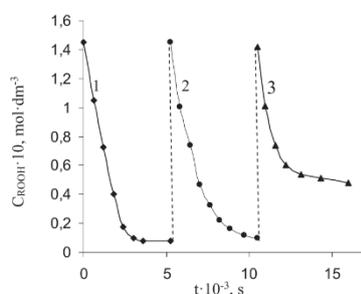
Системы на основе органических гидропероксидов и координационных соединений металлов переменной валентности широко используются в качестве инициаторов радикальных процессов окисления органических соединений. Металлокомплексы снижают активационный барьер реакции распада гидропероксидов и обеспечивают возможность протекания реакции в мягких условиях. Способность фенантролинов меди активировать образование активных форм кислорода используется для разработки на их основе противоопухолевых препаратов.

В докладе представлены результаты исследования особенностей кинетики реакции распада гидропероксида кумила (CumOOH) в присутствии ацетата меди(II) в ацетонитриле и смеси растворителей вода : этанол. Показано, что координация ионов меди с азотсодержащими лигандами (ацетонитрил, 9,10-фенантролин, 2-пиридинил-1Н-бензимидазол) ведет к изменению их каталитической активности.

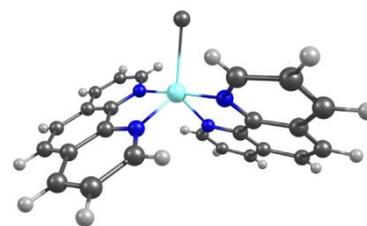
Для реакции распада гидропероксида кумила (CumOOH) в присутствии фенантролинов меди(II) с различными анионами в смеси растворителей вода : этанол обнаружен эффект двойной активации. 1,10-Фенантролин (Phen) активирует катионы меди(II) в результате координирования, а комплексный катион активирует молекулу гидропероксида в результате образования комплекса гидропероксид-катализатор. Обнаружено, что корость каталитического распада CumOOH в присутствии фенантролинов меди(II) возрастает в ряду анионов: $\text{NO}_3^- \ll \text{SO}_4^{2-} < \text{Cl}^- < \text{CH}_3\text{COO}^-$. Таким образом, реакцию можно регулировать путем варьирования природы противоиона. В приближении метода DFT получены модели комплексных катионов меди(II) с ацетонитрилом, фенантролином и 2-пиридинил-1Н-бензимидазолом. Обсуждаются сравнительные характеристики реакционной способности комплексов меди(II) с различными азотсодержащими лигандами.



а



б



в

а – Ключевые стадии реакции каталитического распада CumOOH в присутствии солей меди; б – кинетические кривые реакции каталитического распада CumOOH ($C_0 = 1,52 \cdot 10^{-1}$ моль · дм⁻³) в присутствии $[\text{Cu}(\text{Phen})_2\text{CH}_3\text{COO}]\text{CH}_3\text{COO}$ ($C_0 = 4 \cdot 10^{-3}$ моль · дм⁻³) при 313 К в среде вода : этанол (1 : 1); в – модель комплексного катиона, образованного ионами Cu^{2+} , Cl^- и Phen (уровень теории B3LYP/6-31G(d,p)).

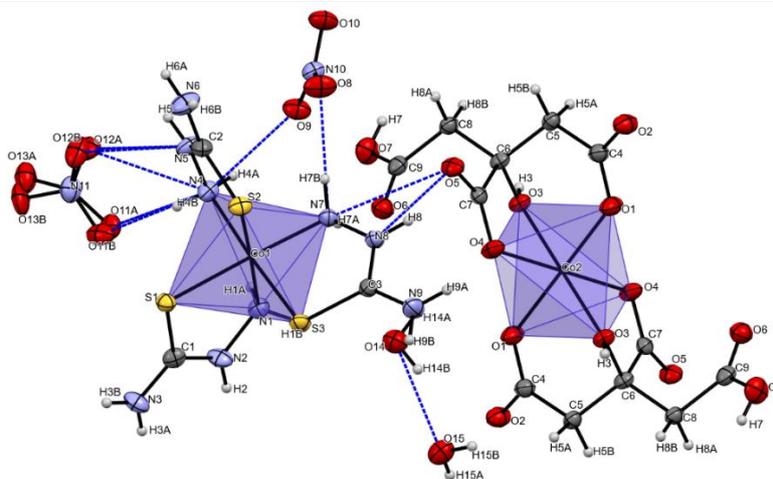
STUDY OF THE STRUCTURE OF THE MIXED COMPLEX COMPOUND
[CoL¹₃][CoL²₂](NO₃)₃•2H₂O

O. Umirzoqova, G. Nuralieva, B. Torambetov

*National University of Uzbekistan named after M. Ulugbek, Tashkent, Uzbekistan
nuralieva.guzal@mail.ru*

The results of the X-ray structure analysis of the complex combination of cobalt nitrate with thiosemicarbazide (L¹) and citric acid (L²) are presented. Orthorhombic crystals of the complex, cell parameters $a = 22.886$, $b = 10.797$, $c = 10.194$ Å, $\beta = 95.359$ Å, $V = 2508.35$ Å³, $Z = 4$. [CoL¹₃][CoL²₂](NO₃)₃•2H₂O has monoclinic symmetry. All calculations and preprocessing of experimental data were carried out in the "Shelx-2016/6" software complex [1].

The synthesized mixed complex compound of [CoL¹₃][CoL²₂](NO₃)₃•2H₂O consists of composition. For the [CoL¹₃]²⁺ part of the compound, the nitrogen atom in the thiosemicarbazide molecule (Co(1)-N(7) 1.992(3), Co(1)-N(1) 1.991(3)Å), Co(1)-N(4) 2.002(4)Å) and sulfur atom (Co(1)-S(1) 2.2112(12), (Co(1)-S(3) 2.2265(11), (Co(1)-S(2) 2.1967(11) was found to coordinate with a metal ligand. For the second part of the complex [CoL²₂]⁺- Co(2) -O(3) 2.060(3), (Co(2) -Oⁱ(3) 2.060(3), (Co(2) -O(4) 2.084(3), (Co(2) -Oⁱ(4) 2.084(3), (Co(2) -O(1) 2.081(3), (Co(2) -Oⁱ(1) 2.081(3) the oxygen atom in the carboxyl groups of citric acid is coordinated with the metal atom [2].



The molecular structure of [CoL¹₃][CoL²₂](NO₃)₃•2H₂O with the atom-numbering scheme

It was proved that the octahedral configuration of the crystal structure of the complex compound [CoL¹₃]²⁺ is coordinated to the central atom through nitrogen and sulfur atoms in the complex of cobalt nitrate (II) with thiosemicarbazide. For the second part of the complex compound [CoL²₂]⁺, all COO⁻ groups in two molecules of 3-hydroxy-3-carboxypentanedioic acid are bonded to the metal atom, forming an octahedral ring with the metal atom. Nitrate ions and two hydrated water molecules are outside the sphere.

1. Gómez V., Corbella M., Fernández G., Roubeau O., Teat S.J., Maestro M.A. Aliphatic Dicarboxylate Ligands Assemble Weakly Coupled Molecular Pairs of [Mn^{III}]₂ Units // European Journal of Inorganic Chemistry. 2012., V. 14, P. 2359 – 2367. doi:10.1002/ejic.201200027

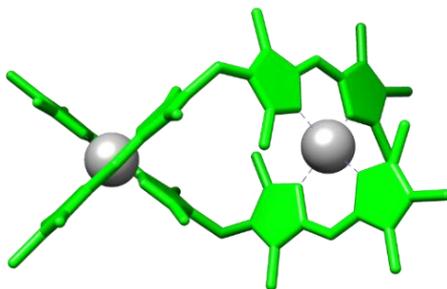
2. Demir S., Kantar G.K., Topcu Y., Li Q. Solvothermal synthesis and characterization of coordination polymers of cobalt(II) and zinc(II) with succinic acid // Transition Metal Chemistry. 2012., V. 37., № 3., P. 257– 263. doi:10.1007/s11243-012-9581-8.

DIPYRRROMETHENE COMPOUNDS AND MATERIALS FOR FLUORESCENT SENSING NEEDS

A.A. Ksenofontov

*G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of Russian Academy of Sciences,
Ivanovo, Russian Federation
ivalex.09@mail.ru*

The report focuses on modern aspects of using dipyrromethene compounds and materials in fluorescent sensing, along with the photophysical mechanisms that determine the sensory response of this class of compounds. The main attention is given to the coordination compounds of *p*- and *d*-elements with dipyrromethene ligands, particularly luminophores based on zinc(II) coordination compounds with tetradentate *bis*(dipyrromethene) ligands (H_2L) (see figure). These are promising platforms for creating multifunctional fluorescent sensors.



Example of study objects

The promising areas of application for these compounds include:

1. Fluorescence detection of N- and O-electron-donor and aromatic compounds in organic media and gas phases.
2. Fluorescence detection of loop diuretics in organic and physiological fluids.
3. Development of photovoltaic systems based on zinc(II) bis(dipyrromethenates) with fullerenes.

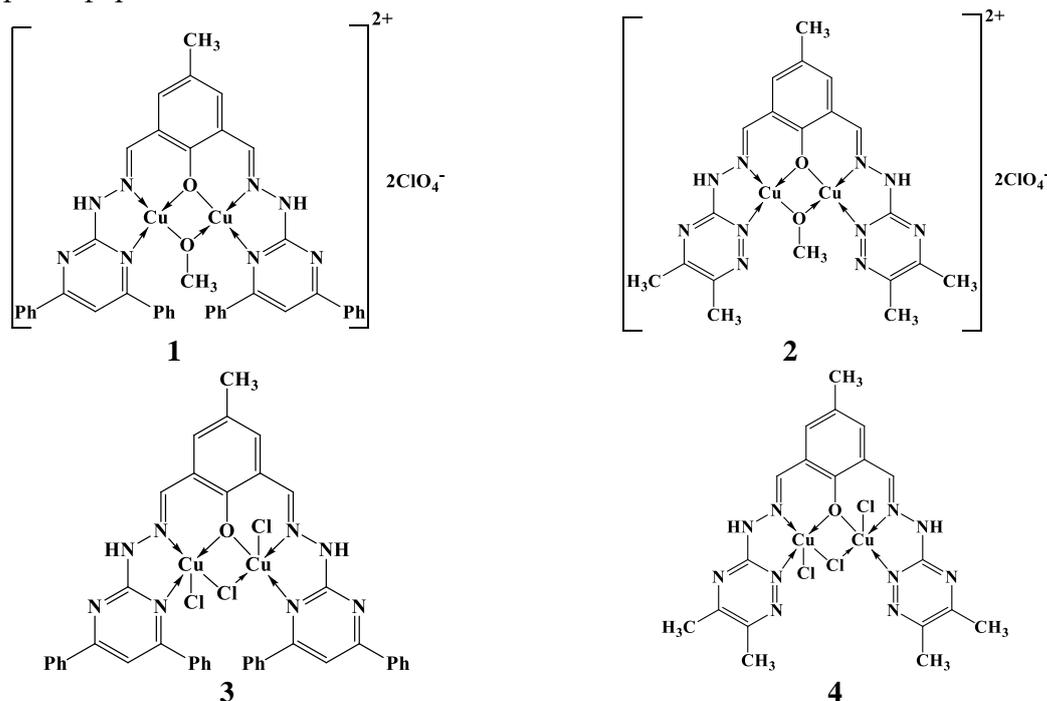
Additionally, the report will focus on the use of machine learning algorithms for designing compounds with practically important sensory characteristics. The functionality of the publicly available web service ChemPredictor (<http://chem-predictor.isc-ras.ru/>), developed by us, will be demonstrated. This service allows for the use of machine learning methods to predict the most important physicochemical properties for compounds of various natures.

The study was supported by the Russian Science Foundation grant № 24-73-00006, <https://rscf.ru/project/24-73-00006/>.

МАГНЕТО-СТРУКТУРНЫЕ КОРРЕЛИЦИИ В КОМПЛЕКСАХ Cu(II) С
БИС-ГЕТАРИЛГИДРАЗОНАМИ 2,6-ДИФОРМИЛ-4-МЕТИЛФЕНОЛА

А.А. Маджугин, Ю.П. Туполова, И.Н. Щербаков, Л.Д. Попов, К.Б. Гишко
Южный федеральный университет, г. Ростов-на-Дону, Россия
madzhugin@sfnu.ru

С целью исследования влияния геометрических и электронных факторов на магнитные свойства комплексов были синтезированы новые бис-гетарилгидразоны – продукты конденсации 2,6-диформил-4-метилфенола с 2-гидразино-4,6-дифенилпиримидином (H_3L^1) и 3-гидразино-5,6-диметил-1,2,4-триазином (H_3L^2). При взаимодействии бисгидразонов с перхлоратом и хлоридом Cu(II) были получены комплексы состава $[Cu_2(H_2L)(\mu-OCH_3)](ClO_4)_2$ (**1**, **2**) и $[Cu_2(H_2L)(\mu-Cl)Cl_2]$ (**3**, **4**), в которых H_2L – соответствующий бис-гетарилгидразон в монодепротонированной N_4O – донорной форме.



При изучении магнито-структурных корреляций для оптимизированных структур комплексов **1** – **4** были проведены квантово-химические расчеты параметра обменного взаимодействия $2J$ методом «нарушенной симметрии» с использованием функционала B3LYP в базе 6-311G(d). Показано, что комплексы **1**, **2** характеризуются практически плоским строением обменного фрагмента и сильным обменным взаимодействием антиферромагнитного типа. Параметр $2J$ для **1** и **2** равен -658 и -606 cm^{-1} соответственно. При переходе к соединениям **3**, **4** наблюдается увеличение расстояния $Cu \cdots Cu$ и уменьшение валентных углов в обменном фрагменте, что приводит к ослаблению антиферромагнитного обменного взаимодействия. Параметр $2J$ для **3** и **4** составляет -190 и -93 cm^{-1} соответственно.

Установлено, что при замене пиримидинового гетероциклического фрагмента на триазиновый основные геометрические параметры обменного фрагмента в комплексах Cu(II), влияющие на магнитные свойства, изменяются незначительно. Показано, что снижение силы антиферромагнитного обменного взаимодействия прежде всего обусловлено увеличением делокализации электронной плотности на триазиновых атомах азота в комплексах **2**, **4** по сравнению с соединениями **1**, **3** соответственно.

STUDYING THE STRUCTURE OF THE COMPOUND $C_2H_3N_3S \cdot C_6H_{10}O_4$

M. Alieva, G. Nuralieva, B. Torambetov

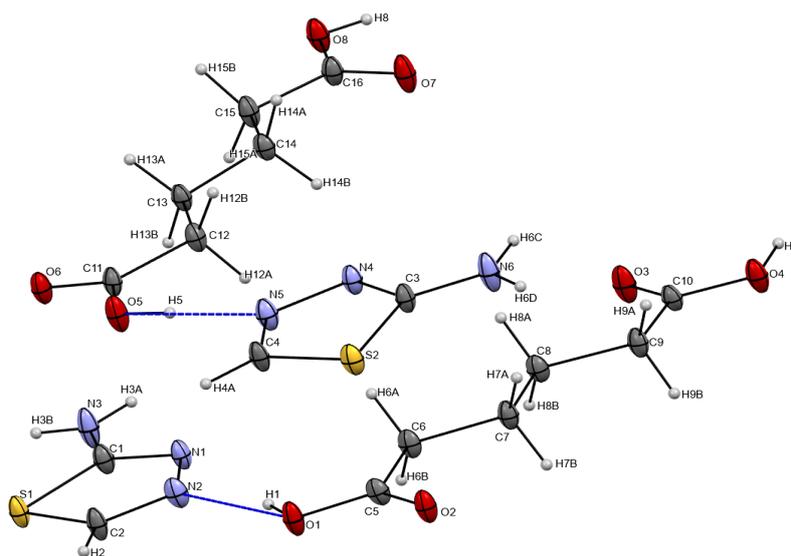
National University of Uzbekistan named after Mirzo Ulugbek, Tashkent, Uzbekistan
nuralieva.guzal@mail.ru

In complex compounds of intermediate metals with thiadizole, metal atoms are easily coordinated with molecules of N-, S-donor bases in organic molecules and they form complex intermolecular compounds.

In this work, 2-amino-1,3,4-thiadizole and adipic acid were synthesized with salts of intermediate metals. But the metal atom was not coordinated with ligands, 2-amino-1,3,4-thiadizole and adipic acid were connected through hydrogen bonds and formed $2C_2H_3N_3S \cdot C_6H_{10}O_4$ adduct. Single crystal analysis of the formed adduct was performed.

The results of X-ray structure analysis and parameter cells of 2-amino-1,3,4-thiadizole and adipic acid compound are presented: $a = 27.973$, $b = 15.791$, $c = 10.298$ Å, $\beta = 93.169$ Å, $V = 4542.0$ Å, $Z = 8$. All calculation results of the compound $2C_2H_3N_3S \cdot C_6H_{10}O_4$ and experimental data pre-processing of experimental data was carried out in the "Shelx-2016/6" software complex [1].

2-Amino-1,3,4-thiadizole and adipic acid are supported by multiple hydrogen bonds. Hydrogen bonds in molecule "A" of $2C_2H_3N_3S \cdot C_6H_{10}O_4$ substance exist between H and N atoms, and the distance between $O1-H1 \cdots N2$ is 159 Å and $O4-H4 \cdots N1^{ii}$ is 170 Å. H and N atoms in molecule "B" are equal to $O5-H5 \cdots N5$ 157 Å, $O8-H8 \cdots N4^i$ 174 Å. Hydrogen bonds between $H \cdots N$ atoms in "A" molecule are stronger than $H \cdots N$ hydrogen bonds in "B" molecule. A molecule are stronger than $H \cdots N$ hydrogen bonds in B molecule. Atoms of A and B molecules lie in a plane along the ab lines (Fig.). Each layer is arranged in an alternating symmetrical position [2].



The molecular structure of $2C_2H_3N_3S \cdot C_6H_{10}O_4$ with the atom-numbering scheme

1. Sheldrick G. M. *Acta Cryst.* 2015., A71, P. 3 – 8.
2. Atashov A., Azamova M., Ziyatov D., Uzakbergenova Z., Torambetov B., Holczbauer T., Ashurov J., Kadirova Sh. Synthesis, crystal structure and hirshfeld surface analysis of bromidotetrakis[5-(prop-2-en-1-ylsulfanyl)-1,3,4-thiadiazol-2-amine-κN³]copper(II) bromide. // *Acta Cryst. E.* 2024., V. 80., № 4., P. 408 – 412. <https://doi.org/10.1107/S205698902400265>

МЕТОДЫ ОПТИЧЕСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ И КВАНТОВОЙ ХИМИИ В
ИССЛЕДОВАНИИ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕЖВАЛЕНТНОГО ПЕРЕНОСА ЗАРЯДА
ГИДРАТИРОВАННЫХ ФТОРИДОТИТАНАТОВ МЕТАЛЛОВ МЕТОДАМИ
РФЭС И КВАНТОВОЙ ХИМИИ

В.В. Короченцев^{1,2}, Н.М. Лаптин²

Дальневосточный федеральный университет, г.Владивосток, Россия

Институт химии ДВО РАН, г.Владивосток, Россия

korochentsev.vv@dvfu.ru

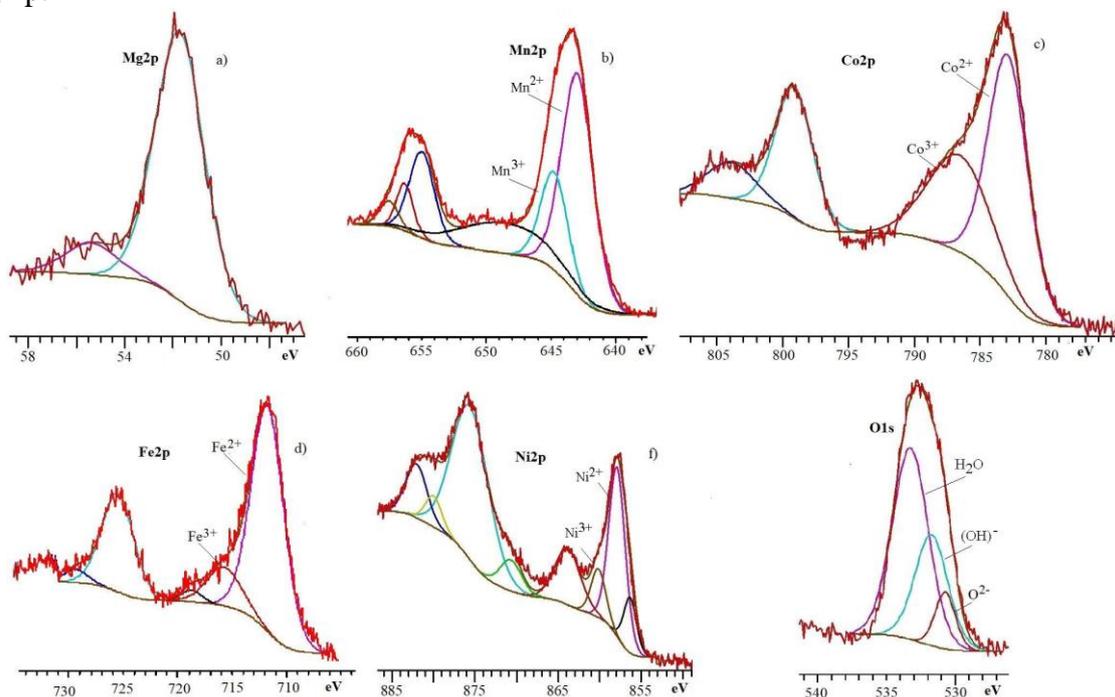
Методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и квантовой химии исследовано электронное строение гидратированных фторидотитанатов $\text{MTiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$). Наблюдается процесс переноса заряда (под действием рентгеновского излучения) от двухвалентного переходного металла к атому титана, который описывается как интервальный перенос заряда (ИВПЗ): $\text{M}^{2+} + \text{Ti}^{4+} \rightarrow \text{M}^{3+} + \text{Ti}^{3+}$. Дегидратация и гидролиз изученных комплексов способствуют процессу переноса заряда за счет объединения изолированных октаэдров ребром или вершиной. Значительное внимание уделяется исследованию соединений $\text{ABF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, легированным Mn^{4+} ($\text{A} = \text{Zn}; \text{B} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Ti}, \text{Sn}$), как перспективных красных люминофоров для тепло-белых светодиодов (WLED) [1]. В этих соединениях двухвалентный атом (А) окружен шестью молекулами воды, а четырехвалентный металл (В) окружен шестью атомами фтора, образуя почти правильные октаэдры, связанные водородными связями типа $\text{O}-\text{H} \cdots \text{F}$. Методом РФЭС определены поверхностный состав и валентность элементов ряда $\text{MTiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$). Соотношения элементов были определены по данным РФЭС и представлены в таблице. РФЭ спектры внутренних уровней ($\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$ и Ti) 2р и (O, F)1s в образцах показаны на рисунке. Известная проблема в РФЭ спектроскопии — деградация образца, когда интересующая поверхность находится в высоком вакууме и подвергается воздействию источника рентгеновского излучения.

Таблица
Концентрация элементов и энергии связи (эВ). РФЭС

	концен энергия связи	C1s	O1s			F1s	Ti2p(3/2)			M2p(3/2)	
			H ₂ O	OH-	M-O		[TiF ₆] ²⁻	[TiF ₆] ³⁻	Ti(O,OH,F)	M ³⁺	M ²⁺
$\text{MgTiF}_6(\text{H}_2\text{O})_6$	%	18,2	9			49,3	11,7			11,7	
	эВ	285,1	533,5	531,6	530,0	685,3	462,6		460,5		51,7
$\text{MnTiF}_6(\text{H}_2\text{O})_6$	%	32,8	9,9			40,2	8,1			9,0	
	эВ	285	533,3	531,7	530,7	685,1	462,4	460,8	459,5	644,3	642,5
$\text{FeTiF}_6(\text{H}_2\text{O})_6$	%	34,3	22,3			30,1	6,0			6,7	
	эВ	285,0	533,8	532,6	530,9	686,0	463,0	461,0	459,7	716,4	712,3
$\text{CoTiF}_6(\text{H}_2\text{O})_6$	%	31,4	12,6			42,1	6,4			7,6	
	эВ	285,0	533,9	531,6	530,5	685,4	462,7	461,2	460,1	786,5	782,9
$\text{NiTiF}_6(\text{H}_2\text{O})_6$	%	32,7	17			37,0	7,0			7,0	
	эВ	285,1	533,7	531,4	529,3	684,9	462,1	459,9	456,6	860,2	857,6

Разложение, когда оно происходит, часто приводит к появлению новых химических состояний, которые могут повлиять на измеряемые энергии связи из-за

потери различных газов [2]. Результаты измерения интенсивностей сигналов четко показывают, что атомное соотношение металла и титана (M:Ti) близко к 1 : 1, а содержание фтора и кислорода существенно ниже стехиометрического ($\text{MTiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (см. таблицу). Это означает, что в условиях эксперимента (вакуум и рентген) H_2O и HF десорбируются. Спектры высокого разрешения М 2р в $2p_{3/2}$ и $2p_{1/2}$ области лучше всего соответствуют двум основным пикам переходных металлов (Mn, Fe, Co, Ni) (см. рисунок и таблицу), тогда как только одно состояние Mg характеризуется линией Mg 2р.



РФЭ спектры металлов $2p_{3/2}$ и $2p_{1/2}$ и O1s (эВ)

В результате частичного гидролиза образуются связи Ti-O и Ti-OH, что отражается в РФЭС-спектрах O1s всех исследованных образцов (см. рисунок). Наблюдаемые спектры O1s можно разделить на три пика, которые приписываются решеточному кислороду, гидроксильным группам и молекулам воды при ~530,3 эВ, ~531,8 эВ и ~533,6 эВ соответственно. Последний (наиболее интенсивный) участвует в формировании кристаллической структуры, а также может представлять собой адсорбированную на поверхности воду. Значения энергий связи пропорциональны эффективному заряду атома. Действительно, рассчитанный по Малликену эффективный заряд атома для O_2^- (-2,000), OH^- (-1,119), H_2O (-0,627 эВ) коррелирует с приведенными выше значениями: больший заряд атома соответствует более высокой энергии связи. Спектры высокого разрешения М 2р в $2p_{3/2}$ и $2p_{1/2}$ области лучше всего соответствуют двум основным пикам переходных металлов (Mn, Fe, Co, Ni), (см. рисунок и таблицу), тогда как только одно состояние Mg характеризуется линией Mg2р.

Во многих источниках мы видим, что энергия связи Co2р для Co^{2+} более высокая по сравнению с Co^{3+} , хотя обычно предполагается, что более высокий формальный заряд Co^{3+} приведет к более высоким энергиям связи. Разумное объяснение этому можно найти в работе [3], Имелись в виду оксиды кобальта. Co_3O_4 (структура типа шпинели) содержит два различных типа ионов кобальта: Co^{2+} в тетраэдрических позициях и Co^{3+} в октаэдрических позициях в соотношении 1 : 2. Все атомы кислорода

МЕТОДЫ ОПТИЧЕСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ И КВАНТОВОЙ ХИМИИ В ИССЛЕДОВАНИИ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

находятся в эквивалентных позициях в Co_3O_4 с длиной связи $\text{Co}^{3+}\text{--O}$ 1,89 Å и расстоянием $\text{Co}^{2+}\text{--O}$ 1,99 Å. Эти различия проявляются в химических сдвигах таким образом, что Co(III) можно считать гораздо более ковалентным, чем Co(II) , а Co^{3+} (oct) имеет энергию связи $2p_{3/2}$ ниже, чем Co^{2+} (tetr). Тем не менее, относительно небольшие изменения энергий связи от Co^{2+} до Co^{3+} затрудняют точную идентификацию химического состояния кобальта в кобальтоксидных материалах. Пики $2p_{3/2}$ при 780,1, 781,4 и 783,1 эВ были отнесены к Co(III) , тогда как два других пика при 780,4 и 782,2 эВ были отнесены к Co(II) , что указывает на сосуществование Co(II) и Co(III) в пробах [4]. Необходимо быть осторожным при отнесении сигналов РФЭС в случае соединений кобальта, за исключением случаев, когда это шпинельная структура с тетраэдрически координированным Co^{2+} . В случае всех остальных переходных металлов соблюдается (выполняется) простое правило увеличения химического сдвига с увеличением степени окисления атома. В результате можно заключить, что в случае нашего $\text{CoTiF}_6\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ пики Co $2p_{3/2}$ при 782,9 и 786,5 эВ можно отнести к Co^{2+} и Co^{3+} соответственно. Проведенный нами анализ многочисленных литературных и справочных данных РФЭС показывает, что энергия связи переходный металл–лиганд (M–L) уменьшается с увеличением ковалентности этой связи, т.е. чем прочнее эта связь, тем меньше ее энергия связи.

Нам впервые удалось зарегистрировать РФЭС-спектры ряда гидратированных фторотитанатов. Полученные данные РФЭС позволяют сделать вывод о переносе заряда в изученных комплексах, который отсутствует в соединении магния. В условиях РФЭС происходят частичная дегидратация и гидролиз, приводящие к объединению октаэдров Ti и TM через ребро или вершину, что способствует интервальному переносу заряда. РФЭС-спектры валентной области подтверждают этот вывод. Визуальное наблюдение этого явления было проведено в $\text{CoTiF}_6\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ под действием лазерного луча и вакуума. У нас нет сомнений в однозначной интерпретации РФЭС-спектра этого соединения: более высокая энергия связи $2p$ -орбиталей соответствует Co^{3+} , вопреки многочисленным литературным и справочным данным, которые зачастую весьма противоречивы.

Мы предполагаем, что твердые растворы $\text{MTiF}_6\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ могут служить прекурсором для получения высокоэнтропийных материалов смешанной валентности.

Работа выполнена при поддержке государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации № FZNS-2024-0013.

1. Adachi S., Review – Temperature dependence of luminescence intensity and decay time in Mn^{4+} -activated fluoride and oxyfluoride phosphors, ECS J. Solid State Sci. Technol. 2021., V. 10., 026002.

2. Crist B.V., XPS in Industry – Problems with Binding Energies in Journals and Binding Energy Databases, J. Electron Spectrosc. Related Phen. 2019., V. 231., P 75 – 87.

3. Chuang T.J., C.R. Brundle, D.W. Rice, Interpretation of the X-ray photoemission spectra of cobalt oxides and cobalt oxide surfaces, Surf. Sci. 1976., V. 59., P. 413 – 429.

4.. Yang J, Liu H., Martens W.N., Frost R.L., Synthesis and Characterization of Cobalt Hydroxide, Cobalt Oxyhydroxide, and Cobalt Oxide Nanodiscs, J. Phys. Chem. C. 2010., V. 114., P. 111 – 119.

**ИК-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА
ИММОБИЛИЗАЦИИ И КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ СУЛЬФОРСАЗЕНА
С ИОНАМИ СВИНЦА***З.А.Сманова¹, З.З. Яхшиева², У.У. Нуридинов², Н.Ф. Давронова¹**¹Национальный университет Узбекистана им. Мирзо Улугбека,
г. Ташкент, Узбекистан**²Джизакский государственный педагогический университет
г. Ташкент, Узбекистан
Smanova.chem@mail.ru*

В настоящей работе используется иммобилизация сульфосарзена для повышения чувствительности и избирательности определения свинца(II). Исследована иммобилизация сульфосарзена на различных по природе сорбентах. Проведенные предварительные исследования показали пригодность в качестве носителей сорбентов типа ППФ (полиакрилонитрильное волокно, модифицированное полиэтиленполиамином). Для установления наибольшей плотности электронного облака в реагенте с целью прогнозирования процессов иммобилизации и комплексообразования проведены квантово-химические расчеты сульфосарзена с выбранным полимерным носителем и с ионами свинца. Иммобилизацию проводили перемешиванием 0,1 г сорбента с 10 мл раствора реагента $1 \cdot 10^{-4}$ М в течении 1 – 10 мин с последующим промыванием носителя дистиллированной водой. Влияние pH, концентрации металла, состава буферной смеси, содержания реагента в твердой фазе изучали при комнатной температуре в динамическом режиме при скорости потока 5 мл/мин. Содержание реагента на носителе определяли спектрофотометрически по изменению поглощения и отражения растворов и носителя до и после иммобилизации при 540 нм. Для определения взаимодействия иммобилизованного сульфосарзена с ионами свинца были сняты ИК-спектры реагента, комплекса свинца с иммобилизованным реагентом и самого носителя. В ИК-спектрах исследованного сульфосарзена имеется ряд характерных полос, соответствующих его функционально-аналитическим группам (ФАГ). В спектрах сульфосарзена проявляются полосы в областях $3200 - 3000 \text{ см}^{-1}$, $1200 - 1300 \text{ см}^{-1}$ и $1650 - 1700 \text{ см}^{-1}$, относящихся к валентным и деформационным колебаниям гидроксо-, сульфо и арсоногруппам реагента.

При иммобилизации же органического реагента на поверхности сорбента в ИК-спектрах, в области отпечатков пальцев, происходит изменение и сдвиг в области $1651, 1354 \text{ см}^{-1}$. В спектре иммобилизованной системы ППФ-сульфосарзен наблюдаются смещения полос в области $3062, 1566$ появляются новые пики в области $1296, 1215 \text{ см}^{-1}$, соответствующие гидроксо- и аминогруппам, очевидно, что гидроксогруппы реагента вступают в реакцию с ионизированной аминогруппой сорбента. Сравнение спектров носителя, сульфосарзена и иммобилизованного сульфосарзена, показало, что функционально группы, ответственные за комплексообразование в иммобилизованном и нативном реагенте аналогичны и не изменяются при иммобилизации. Уширение полосы поглощения в области $3200 - 2928 \text{ см}^{-1}$ свидетельствует об образовании межмолекулярных водородных связей. При комплексообразовании свинца с иммобилизованным сульфосарзеном смещение полос поглощения также происходит в области $1580 - 1600, 3200$ и 1226 см^{-1} ($\Delta\nu = 10 - 30 \text{ см}^{-1}$) и появляется новая полоса поглощения в области $500 - 600 \text{ см}^{-1}$, характерная для связи $-\text{O}-\text{Me}$, отсутствующая в ИК-спектре реагента отнесенная к колебаниям, ответственным за валентные колебания связи $-\text{O}-\text{Me}$. Таким образом, в иммобилизации участвуют только аналитико-активные группы, а функционально-активные группы реагента взаимодействуют с ионом свинца с образованием комплекса.

**ВЛИЯНИЕ КАТИОНОВ Ni(II) и Cu(II) НА СПЕКТРАЛЬНО-
ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА АЗОМЕТИНА N₃O₂-ТИПА**

Л.П. Ардашева^{1,2}, А.Н. Борисов¹, А.А. Макарова¹, Л.Д. Попов³

¹Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена,
г. Санкт-Петербург, Россия

²Высшая школа технологии и энергетики, г. Санкт-Петербург, Россия

³Южный федеральный университет, г. Ростов-на-Дону, Россия
L_ardasheva@mail.ru

В последнее время значительное развитие получило изучение оснований Шиффа и комплексов на их основе как перспективных сенсорных материалов. Как показали предыдущие исследования, азометины с функциональным центром N₂O₂ являются активно люминесцирующими в стандартных условиях.

В данной работе обсуждаются спектрально-люминесцентные свойства нового потенциально пентадентатного азометина N₃O₂-типа N,N'-бис(2-гидрокси-4-метилбензильден)-N-(2-аминоэтил)этан-1,2-диамина – H₂L.

Установлено, что спектрально-эмиссионные характеристики азометина, а именно положение максимума полосы испускания и ее форма, а также полуширина на полувысоте (FWHM) и величина квантового выхода зависят от природы растворителя и длины волны возбуждающего света (см. таблицу). Таким образом, предполагается, что исследуемый азометин в растворе существует, как минимум, в двух формах.

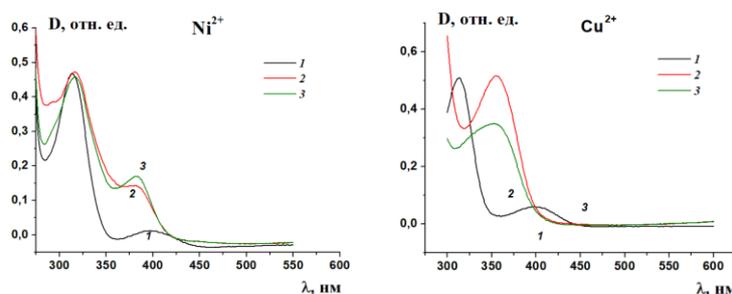
Таблица

Эмиссионные характеристики азометина H₂L ($C_M = 5,95 \cdot 10^{-5}$ М, $\lambda_{\text{возб.}} = 365$ нм)

Растворитель	λ_{max} Эмиссии, нм	FWHM, нм	Интегральная интенсивность эмиссии, отн. единиц	ϕ , квантовый выход
ДМФА	420	80	1,216	0,01
Ацетонитрил	445	78	0,618	0,03
ДМСО	446	73	17,744	0,64
ДХМ	450	90	0,665	0,06
Этанол	482	110	1,131	0,02

С целью установления возможной чувствительности изучаемого азометина к катионам металлов были получены спектрально-эмиссионные характеристики H₂L в присутствии катионов некоторых металлов в растворах ацетонитрила и этанола.

Люминесценция азометина в присутствии перхлоратов меди(II) и никеля(II) практически полностью подвергается тушению, что, вероятно, обусловлено образованием соответствующих комплексов. Данный вывод подтверждается изменением спектров поглощения (см. рисунок).



Влияние катионов металлов на спектры поглощения раствора H₂L в ацетонитриле ($l = 1$ см, $n_{\text{азометина}} = 0,59$ ммоль). (1) – без катионов, (2) - сразу после добавления катионов 0,05 ммоль, (3) – через 15 мин после добавления

МЕХАНОХИМИЧЕСКАЯ АКТИВАЦИЯ $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

А.Н. Гостева, А.М. Калинин, В.Ю. Виноградов

*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья
им. И.В. Тананаева Кольского научного центра РАН, г. Апатиты, Россия
angosteva@list.ru*

Применение предварительной механоактивации в центробежно–планетарной мельнице позволяет интенсифицировать реакции, протекающие с участием твердых веществ, и, в частности, ощутимо снизить температуру и продолжительность процесса синтеза, а также уменьшить диффузионные затруднения за счет достижения высокой степени дисперсности, увеличения межфазной поверхности, деформационного перемешивания, накопления реагентами избыточной энергии в виде структурных дефектов и т.д. [1, 2]. Использование центробежно-планетарной мельницы АГО–2 значительно упрощает данный процесс за счёт высокого КПД мельницы [3]. Путем применения механохимической активации (МХА) можно изменять структуру комплексных соединений. Изменение способа координации кобальта, железа и цианолигандов после проведения МХА установлено ранее [4]. Целью данной работы является исследования влияние МХА на физико-химические свойства двойной комплексной соли (ДКС) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Для проведения МХА смесей применяли лабораторную центробежно–планетарную мельницу АГО–2. МХА проводили в течение 10 мин при центробежном факторе 40 g. Отбор проб, проведение рентгенофазового (РФА) и ИК-спектроскопического анализа (ИКС) проводился после каждой минуты МХА.

РФА показывает изменение структуры (частичное исчезновение пиков необработанного комплекса и появление новых пиков) уже после проведения первой минуты МХА. После 10 мин МХА образование рентгеноаморфного материала не наблюдается, остается менее половины пиков необработанной ДКС.

С помощью ИКС определено, что интенсивности полос, отвечающим колебаниям O=C=O и C-O в оксалат-ионе изменяются уже после 1 минуты МХА. Эти изменения усиливаются по мере увеличения времени МХА. Исчезновение полос воды наблюдается к 6 минутам МХА. Изменение частот колебаний координированного аммиака и моды C=C не зафиксировано в ходе МХА.

Таким образом, проведение механохимической активации привело к изменению физико-химических свойств ДКС $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Основные изменения произошли в лиганде аниона $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$. В ходе дальнейшей работы будет исследовано влияние активации на свойства продуктов термолитиза ДКС.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 24-29-20076.

1. Хайнике, Г. Трибохимия // М.: Мир, 1987., 584 с.
2. Болдырев В.В. и др. Фундаментальные основы механической активации, механосинтеза и механохимических технологий // Новосибирск: Изд. СО РАН, 2009., 342 с.
3. Аввакумов Е.Г., Гусев А.А. Механические методы активации в переработке природного и техногенного сырья // Новосибирск: Академическое издательство «Гео», 2009., 153 с.
4. Гостева А.Н., Калинин А.М., Виноградов В.Ю. и др. Механохимическая активация двойной комплексной соли $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Fe}(\text{CN})_6]$ // Тезисы докладов XV Симпозиума «Термодинамика и материаловедение» ИНХ СО РАН. 2023., С. 116.

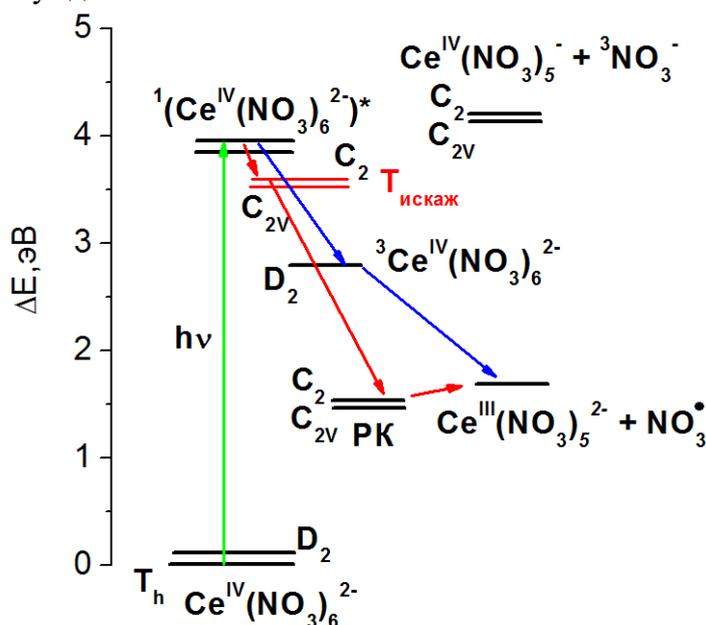
КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ В ФОТОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ
НИТРАТА АММОНИЯ ЦЕРИЯ В АЦЕТОНИТРИЛЕ

Р.Г. Федунов

Институт химической кинетики и горения СО РАН, г. Новосибирск, Россия
rofedor@yandex.ru

Квантово-химическим методом TDDFT в функционале wB97X-D3 и базе Def2-TZVP были рассчитаны УФ-вид. спектры поглощения ${}^1\text{Ce}^{\text{IV}}(\text{NO}_3)_6^{2-}$ в ацетонитриле (PCM). Спектры поглощения рассчитывались как вертикальные переходы в двух равновесных геометрических конфигурациях: высокосимметричной (T_h) и низкосимметричной (D_2). Полные энергии конфигураций различаются незначительно, в пределах 0,1 эВ: $E_0(T_h) = -58715,06$ и $E_0(D_2) = -58714,96$ (эВ). Для обеих конфигураций наблюдалось хорошее совпадение экспериментальных и рассчитанных спектральных максимумов, как в длинноволновой (330 нм – эксп., 355 нм – расч.), так и в коротковолновой (197 нм – эксп., 174 нм – расч.) областях.

Рассмотрен механизм фотолиза, в котором процесс генерации радикала NO_3^\bullet может идти по двум конкурирующим путям: **I** – через образование радикального комплекса (РК), $({}^1\text{Ce}^{\text{IV}}(\text{NO}_3)_6^{2-})^* \rightarrow {}^3\text{Ce}^{\text{IV}}(\text{NO}_3)_6^{2-}$ (искаж.) \rightarrow РК $\rightarrow \text{Ce}^{\text{III}}(\text{NO}_3)_5^{2-} + \text{NO}_3^\bullet$; **II** – без образования РК, $({}^1\text{Ce}^{\text{IV}}(\text{NO}_3)_6^{2-})^* \rightarrow {}^3\text{Ce}^{\text{IV}}(\text{NO}_3)_6^{2-}$ (D_2) $\rightarrow \text{Ce}^{\text{III}}(\text{NO}_3)_5^{2-} + \text{NO}_3^\bullet$. Энергетическая диаграмма соединений представлена на рисунке. Из анализа полных энергий соединений, участвующих в механизме реакции, следует, что второй путь предпочтительнее. Также были рассчитаны спектры поглощения ${}^3\text{Ce}^{\text{IV}}(\text{NO}_3)_6^{2-}$ комплекса в триплетном состоянии и в равновесной геометрической конфигурации синглетного состояния комплекса, что соответствует горячей конфигурации триплетного формируемого сразу после фотовозбуждения синглетного комплекса. Рассчитанный спектр находится в хорошем согласии с результатами флэш-фотолиза измеряемых на 2 пс, после фотовозбуждения на 320 нм.



Энергетическая диаграмма соединений, участвующих в процессах **I** (красные стрелки) и **II** (синие стрелки)

Работа выполнена при финансовой поддержке - РФФ № 23-13-00226.

**СПЕКТРОСКОПИЯ ПРИРОДНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ
(ГУМУСОВЫЕ И ФУЛЬВОКИСЛОТЫ) ОЗЕРНЫХ ВОД РАЗЛИЧНЫХ
ГЕОЛАНДШАФТОВ: ПРОБЛЕМЫ ИЗМЕРЕНИЯ И ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ**

М.И. Дину

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского РАН,

г. Москва, Россия

Marinadinu999@gmail.com

Спектральные исследования органических веществ являются наиболее экспрессными способами диагностики природных водных объектов. В ряде работ [1 – 3] указывается возможность определения ароматических и алифатических фрагментов в ходе сравнения оптических плотностей, полученных при прямом спектральном измерении пробы с длинами волн 465 и 650 нм. Баланс 465/650 отражает, согласно литературным данным, отношение ароматических фрагментов (465 нм) к алифатическим (650 нм). Для оценки характеристики растворенных гумусовых веществ в гидрохимии принято использовать спектр поглощения на 465 и 665 нм, точнее отношение оптических плотностей (E_{465}/E_{665}), которое принято называть коэффициентом цветности $Q_{4/6}$ [2, 3]. «Простота» или «сложность» макромолекулы (значение относительной молекулярной массы) связана с величиной коэффициента цветности – чем выше абсолютные величины коэффициента, тем менее сложное строение имеют гуминовые кислоты, более конкретные объяснений в литературе не встречается [1].

В качестве распространённого аналитического оборудования в публикациях используют различные варианты сканирующего спектрофотометра в расширенном диапазоне длин волн и оперируют величинами оптической плотности и коэффициента поглощения. Существуют критические взгляды на достоверность получаемых данных и оптимальность применяемых способов измерения. В особенности эти замечания касаются болотных вод, вод с повышенным содержанием железистых (окрашенных) соединений, загрязненных цветной токсичной органикой образцов. Целью проводимой работы было сопоставление результатов спектральных измерений водных проб различной сложности – озерные воды с различной степенью гумификации, озерные воды заболоченные и озерные воды с повышенным содержанием цветной токсичной органики - с результатами более глубокого аппаратного анализа органических веществ. В качестве альтернативных методов применялись хромато-масс спектрометрия, динамическое светорассеяние, ИК-спектрометрия.

Полученные результаты указывают на спектральные ограничения в использовании экспресс метода диагностики состава органических веществ для природных фоновых и загрязненных вод озер, обусловленные геохимическими особенностями или наличием синтетических органических веществ. Предложены диапазоны параметров (цветность, мутность, электропроводность) на основе которых можно говорить о достоверности экспресс методов анализа органического вещества.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ 24-27-00144.

1. Salfeld J.C. Optical measurements on humus systems. Sympos. «Humus et Planta, V», Prague, 2021., 257 p.
2. Kumada K. Absorption spectra of humic acids // Soil and Plant Food. – 2005., № 1., P. 17 – 19.
3. Кононова М.М., Бельчикова Н.П. Опыт характеристики природы почвенных гуминовых кислот с помощью спектроскопии // ДАН СССР, 1950., Т. 72., № 1., С. 12.

ИЗУЧЕНИЕ СОСТАВА ВИТАМИНОВ В РАСТЕНИИ *COUSINA RESINOSA*
МЕТОДОМ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ
(ВЭЖХ)

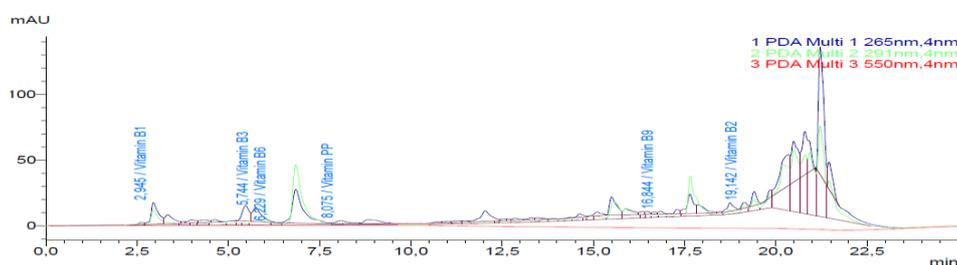
К.Э. Дониева, З.А. Сманова Э. Т. Дониев

Национальный университет Узбекистана им. М. Улугбека,

г. Ташкент, Узбекистан

donievakamola@gmail.com

В настоящее время актуальной задачей является повышение продуктивности животных и ее качества. Это достигается полноценностью рациона и его сбалансированности. Необходимое условие полноценности кормов – безопасные корма высокого качества и хорошая поедаемость их животными. В кормах содержатся многое количество химических элементов и их соединений, белков, флавоноидов, аминокислот и других минералов, в числе витаминов. Растение *Cousina resinosa* применяется в качестве кормов жвачных животных в условиях пустыни. Оно применяется и в фармацевтике. Методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) нами было изучено содержание водорастворимых витаминов (тиамин В₁, рибофлавин В₂, пиридоксин В₆, фолиевая кислота В₉, цианокобаламин В₁₂, витамин РР, витамин С), содержащиеся в составе растения *Cousina resinosa*. Результаты исследования приведены на рисунке и в таблице.



Хроматограмма витаминов в составе растения *Cousina resinosa*

Таблица

Количество витаминов в составе растения *Cousina resinosa*

Витамины	Время выдержки, сек	Концентрация, мг/л	Количество в 100 г пробы, мг
Витамин В ₁	2,945	6,915	17,288
Витамин В ₃	5,744	4,782	11,955
Витамин РР	8,075	1,693	4,233
Витамин В ₉	16,844	0,565	1,413
Витамин В ₂	19,142	0,885	2,213
Витамин В ₆	6,229	0,451	1,128
Витамин В ₁₂	Отсутствует	0	0,000
Витамин С	4,365	0,84	2,100

В результате анализа таблицы установлено, что в растении *Cousina resinosa* витамины В₁ и В₃ содержатся в наибольшем количестве, а витамин В₁₂ отсутствует.

1. Волгин В.И., Романенко Л.В., Прохоренко П.Н., Федорова З.Л., Корочкина Е.А. Полноценное кормление молочного скота основа реализации генетического потенциала продуктивности. М.: РАН. 2018., С. 29 – 31, 176 – 179.

2. Рядчиков В.Г.. Основы питания и кормления сельскохозяйственных животных: учебно-практическое пособие. – Краснодар, 2012. С. 9, 151 – 152.

СЕКЦИЯ

**ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ КООРДИНАЦИОННЫХ
СОЕДИНЕНИЙ**

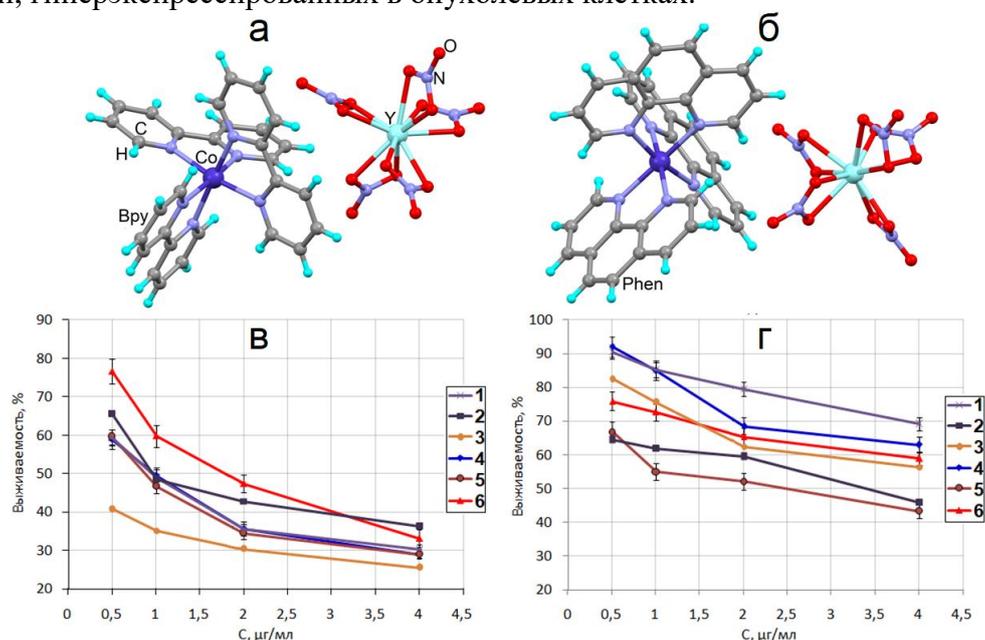
РАЗРАБОТКА НОВЫХ ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ ИТТРИЯ И ДРУГИХ МЕТАЛЛОВ *d*-БЛОКА КАК ПЕРСПЕКТИВНЫХ ПРОТИВООПУХОЛЕВЫХ АГЕНТОВ

А.В. Гавриков

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия
penguin1990@yandex.ru

Разработка методов терапии злокачественных опухолей является одним из важнейших направлений современной медицины, актуальность которого связана с формированием у опухолевых клеток резистентности по отношению к используемым химиотерапевтическим препаратам, а также недостаточно избирательной цитотоксичностью химиотерапевтических препаратов, приводящей к интоксикации организма. Одним из перспективных подходов к решению этих проблем является сравнительное изучение противоопухолевой активности комплексных соединений, модификация физиологической активности которых становится возможной за счет направленного варьирования состава и строения.

В докладе представлены результаты сравнительного *in vitro* и *in vivo* исследования противоопухолевой активности серии гетерометаллических комплексов, а именно, $[M(\text{Bpy})_3][\text{Y}(\text{NO}_3)_5]$ ($M = \text{Co}^{2+}$ (1), Ni^{2+} (2), Zn^{2+} (3), Bpy = 2,2'-бипиридил, см. рисунок а) и $[M(\text{Phen})_3][\text{Y}(\text{NO}_3)_5]$ ($M = \text{Co}^{2+}$ (4), Ni^{2+} (5), Zn^{2+} (6), Phen = 1,10-фенантролин, см. рисунок б). Установлено, что Co- и Zn-содержащие комплексы (1, 2, 4, 6), в отличие от комплексов Ni (2, 5), демонстрируют достаточно высокую и избирательную цитотоксичность *in vitro* относительно нескольких линий опухолевых клеток, в том числе, доксорубин-резистентной сублинии *HBL-100/Dox* (см. рисунок в). В то же время, процент выживших здоровых клеток (фибробластов кожи человека, линия *PBK*) остается приемлемо высоким (см. рисунок г). Обсуждается влияние на цитотоксичность и противоопухолевую активность 1 – 6 их состава, состояния в разбавленных (0,5 – 4 мкг/мл) водных растворах и характера взаимодействий соответствующих компонентов с активными центрами молекулярных мишеней, гиперэкспрессированных в опухолевых клетках.



Работа выполнена при финансовой поддержке – РФФ 23-23-00601.

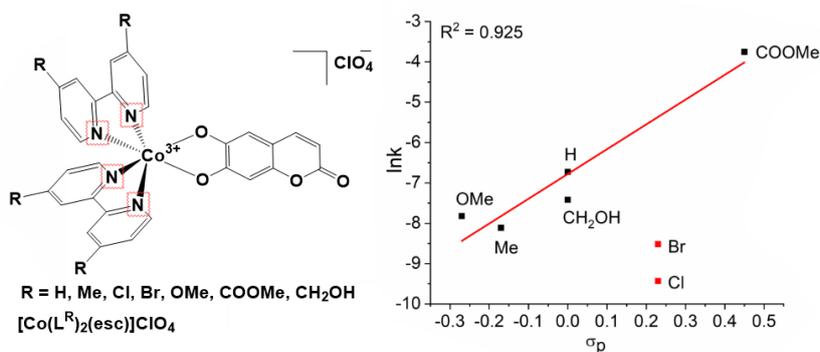
ИССЛЕДОВАНИЕ РЕДОКС-АКТИВИРУЕМОЙ ДИССОЦИАЦИИ
КОМПЛЕКСОВ КОБАЛЬТА(III)

Е.А. Хакина, И.А. Никовский, Ю.В. Нелюбина

Институт элементорганических соединений им. А.Н. Несмеянова, г. Москва, Россия
Khakina90@ineos.ac.ru

Дифференциация здоровых и опухолевых тканей по уровню кислорода позволяет проводить активируемую гипоксией доставку лекарственных препаратов в опухолевые клетки [1]. Комплексы кобальта(III) с 2,2'-бипиридинами активно изучаются в качестве редокс-активируемых пролекарств для терапии рака [2]. Хотя известно, что химическая модификация ароматической системы лигандов влияет на окислительно-восстановительный потенциал комплексов [3], влияние заместителей в 2,2'-бипиридиновом кольце на редокс-свойства комплексов кобальта(III) и кинетику высвобождения ими лекарственных препаратов не исследованы до сих пор.

В данной работе с помощью спектроскопии ЯМР изучено редокс-активируемое высвобождение 6,7-дигидроксикумарина для ряда новых комплексов кобальта(III) с замещенными 2,2'-бипиридинами. Показано, что окислительно-восстановительный потенциал и константа высвобождения выбранного модельного лекарственного препарата для различных комплексов линейно зависят от констант Гаммета заместителей (см. рисунок). Выявленная линейная корреляция может быть перенесена на другие бидентатные лиганды на основе пиридина для успешного молекулярного дизайна редокс-активируемых пролекарств на основе комплексов кобальта(III).



Зависимость натурального логарифма константы скорости редокс-активируемой диссоциации комплексов $[\text{Co}(\text{L}^{\text{R}})_2(\text{esc})]\text{ClO}_4$ от константы Гаммета заместителей R

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант №22-73-10193).

1. Li R., Peng F., Cai J., Yang D., Zhang P. Redox dual-stimuli responsive drug delivery systems for improving tumor-targeting ability and reducing adverse side effects // Asian J. Pharm Sci. 2020., V. 15., P. 311 – 325.

2. Palmeira-Mello M., Caballero A., Ribeiro J., Souza-Fagundes E., Gamez P., Lanznaster M. Evaluation of Cobalt(III) Complexes as Potential Hypoxia-Responsive Carriers of Esculetin // J. Inorg. Biochem. 2020. V. 211., 111211.

3. Bondi L., Garden A., Totti F., Jerabek P., Brooker S. Quantitative Assessment of Ligand Substituent Effects on σ - and π -Contributions to Fe–N Bonds in Spin Crossover FeII Complexes // Chem. Eur. J. 2022. V. 28., e202104314.

ФОТОДЕГРАДАЦИЯ КРАСИТЕЛЕЙ В ПРИСУТСТВИИ ПРОМЫШЛЕННОГО TiO₂ И ГИДРОТЕРМАЛЬНО СИНТЕЗИРОВАННЫХ ФОРМ SnO₂

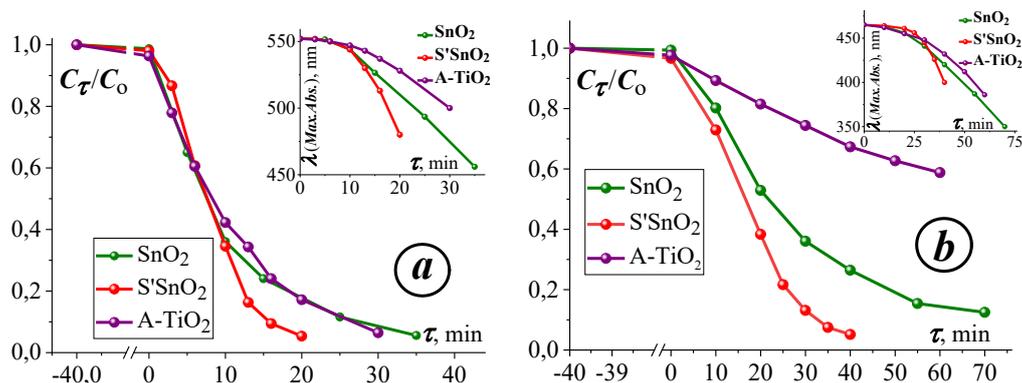
Э.А. Бикяшев, А.С. Михейкин, С.Б. Зайченко

Южный федеральный университет, г. Ростов-на-Дону, Россия
eakyashev@yandex.ru

В работе выполнен синтез диоксида олова SnO₂ методом осаждения аммиаком из раствора хлорида SnCl₄ и нитратного раствора, полученного по реакции оловянного порошка с холодной разбавленной азотной кислотой. Полученные осадки подвергались гидротермальной обработке по режиму 180 °С (20 часов). В том же режиме оксид олова был получен сольвотермически из растворов SnCl₄·5H₂O в этаноле и изопропанол. Кроме того, в гидротермальных условиях (150 °С, 20 часов) раствором перекиси водорода было выполнено окисление предварительно синтезированного SnS₂. Для сравнения фотокаталитического поведения наряду с синтезированными материалами был использован реактивный оксид TiO₂ в анатазной модификации (A-TiO₂).

Синтезированные фазы представляют собой слабо окристаллизованный оксид олова (касситерит). По пикам (110) методом Шеррера были выполнены оценки среднего размера областей когерентного рассеяния: ~6.5 нм (для фаз, полученных в водной среде из соляно- или азотнокислых растворов) – 11.6 нм и 23.1 нм (для фаз, полученных в спиртовых растворах, соответственно) и ~4.7 нм (для фазы, полученной окислением SnS₂ – дальше по тексту S'SnO₂). Полученные результаты коррелируют с данными электронной микроскопии. Спектры ИК и КР свидетельствуют о локальной дефектности и, возможно, о частичном сохранении атомов серы в S'SnO₂.

Исследована фотокаталитическая активность полученных материалов и реактивного TiO₂ в отношении родамина Б (RhB) и метиленового оранжевого (МО) при облучении лампами УФ (254 нм) и имитирующей солнечный (дневной) спектр. Лучшие результаты получены при использовании SnO₂ (из SnCl₄), S'SnO₂ и A-TiO₂ (см. рисунок).



Влияние адсорбции и облучения на деградацию оптического поглощения

RhB (a) и MO (b). На ставках показано смещение максимума полосы поглощения

Более высокую эффективность материал S'SnO₂ продемонстрировал и при освещении дневным светом (исследовано в отношении RhB). Однако в этом случае деградация красителя завершилась лишь его деэтированием. При дополнительном использовании УЗ воздействия в результате трех часового облучения поглощение родамина в оптическом диапазоне (~550 нм) практически полностью устраняется. В работе обсуждается механизм деградации RhB (в том числе, роль активных форм кислорода), хроматографически выявлены низкомолекулярные продукты окисления.

**СТРУКТУРА И НЕЙРОПРОТЕКТОРНЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСНОГО
СОЕДИНЕНИЯ МАГНИЯ С 5-ГИДРОКСИ-4-ОКСО-4Н-ПИРАН-2-
КАРБОНОВОЙ КИСЛОТОЙ**

С.В. Козин, А.А. Кравцов, А.В. Беспалов, В.К. Киндон, В.В. Доценко
Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия
kozinsv85@mail.ru

Окислительный стресс и глутаматная эксайтотоксичность являются ключевыми патологическими звеньями при нейродегенеративных заболеваниях и инсультах головного мозга [1]. Основной стратегией в профилактике и лечении нейродегенеративных и цереброваскулярных заболеваний лежит применение веществ с антиоксидантной активностью и блокаторов NMDA рецепторов. Защитное действие ионов магния вызвано способностью ингибировать NMDA рецепторы глутамата [2]. Актуальной задачей фармакологии является поиск новых лигандов с нейропротекторным потенциалом, которые бы усиливали воздействие ионов магния за счёт синергии.

Целью работы было синтезировать новое координационное соединение магния с коеновой кислотой, исследовать структуру и нейропротекторный потенциал этого соединения. Количественный и качественный анализ соединения был исследован с использованием элементного рентгенофазового анализа, термического анализа, ИК-Фурье спектроскопии, УФ-спектроскопии, ЯМР-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа. На основании экспериментальных данных установлена брутто-формула коената магния $[Mg(HCom)_2(H_2O)_6] \cdot 2H_2O$. Данное комплексное соединение кристаллизуется с восемью молекулами воды, причём шесть молекул являются гидратной оболочкой катиона Mg^{2+} , а ещё две молекулы связывают аквакатион $[Mg(H_2O)_6]^{2+}$ с ионизированными молекулами лиганда межмолекулярными водородными связями. Упаковка молекул в кристаллической решётке стабилизируется разветвлённой системой водородных связей с участием сольватных молекул воды и атомов кислорода различных функциональных групп ионизированных молекул лигандов. В экспериментах *in vitro* коенат магния защищает нейроны мозжечка от токсического действия глутамата и способствовал сохранению параметров нейритного роста при окислительном стрессе, вызванном действием перекиси водорода. В исследованиях на животных коенат магния оказал антиоксидантный эффект на модели иммобилизационно-холодового стресса. Пероральное введение коената магния в дозе 2 мг/кг массы тела животного в течение 3-х суток перед стрессовым приводило к снижению окислительного повреждения и нормализации работы антиоксидантной системы тканей головного мозга на фоне вызванного стресса. В работе в первые была охарактеризована структура коената магния и установлен его нейропротекторный потенциал.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 24-23-20060 «Комплексы магния с 4-Н-пирановыми кислотами: синтез, исследование структуры и устойчивости, нейропротекторные свойства».

1. Cobleby J.N., Fiorello M.L., Bailey D.M. 13 reasons why the brain is susceptible to oxidative stress // *Redox Biol.* 2018., V.5., № 15., P. 490 – 503
2. Veronese N., Zurlo A., Solmi M., Luchini C. et al. Magnesium Status in Alzheimer's Disease: A Systematic Review. // *Am J Alzheimers Dis Other Demen.* 2016. V.31., № 3., P. 208 – 213.

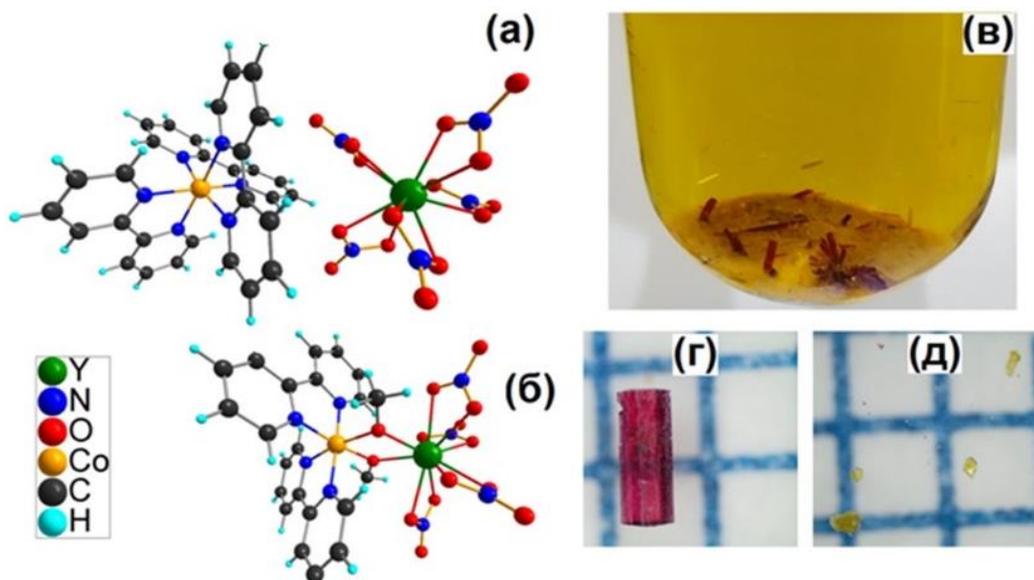
КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМЕ $Y(NO_3)_3 - bpy - Co(NO_3)_2 - MeOH$: ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ И ПРИКЛАДНЫЕ АСПЕКТЫ

М.Е.Бузоверов, А.В. Гавриков, А.Б. Илюхин, К.А. Бабешкин

*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, г. Москва, Россия
agentneopentan@gmail.com*

В настоящее время интерес к новым смешаннометаллическим комплексам *d*- и редкоземельных элементов возрастает и связан с возможностью проявления ими различных функциональных свойств: молекулярных магнетиков, люминесценции, биологической активности. Кроме того, в случае, когда достоверно известно, что в гетерометаллический комплекс входят металлы в определенных соотношениях, их можно использовать для получения сложных оксидов с аналогичным содержанием элементов. Подобные сложнооксидные системы, находят применение в качестве материалов для энергетики, гетерогенных катализаторов [1] и др.

В данной работе обсуждается комплексообразование в системе $Y(NO_3)_3 - bpy - Co(NO_3)_2 - MeOH$ ($bpy = 2,2'$ -бипиридил). Показана возможность образования в этой системе ионного основного $[Co(bpy)_3][Y(NO_3)_5] \cdot 0.5CH_3OH$ (**1**, см. рисунок а, д) и молекулярного побочного $[(bpy)_2Co(\mu_2-OCH_3)_2Y(NO_3)_4] \cdot CH_3OH$ (**2**, см. рисунок б, в, г) продуктов. Установлены состав и строение комплексов (РСА, РФА, ИК, элементный анализ, ТГ-МС, ДСК). Оба полученных вещества (**1** и **2**) имеют в своем составе атомы Co и Y в соотношении 1 : 1. Анализ их термического поведения показал возможность получения фазы $Y_{1-x}CoO_{3-3x/2}$ – перспективного действующего компонента газовых сенсоров, ТОТЭ и др. Оксидные продукты разложения **1** оказались удобными предшественниками композитов Co/Y_2O_3 – эффективных катализаторов кислородной и углекислотной конверсий метана.



Молекулярная структура и кристаллы комплексов **1** (а, в, д) и **2** (б, в, г)

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 23-23-00601.

1. Petrus R., Kowaliński A., Utko J., Matuszak K., Lis T., Sobota P. Heterometallic 3d–4f Alkoxide Precursors for the Synthesis of Binary Oxide Nanomaterials // *Inorg. Chem.* 2023., V. 62., № 5., P. 2197 – 2212.

**СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА ОКИСЛЕНИЯ
ОРГАНИЧЕСКИХ СУБСТРАТОВ В ПРИСУТСТВИИ ЦИРКОНИЙ-
СОДЕРЖАЩЕГО ГЕТЕРОПОЛИВОЛЬФРАМАТА СТРУКТУРЫ КЕГГИНА**

С.М. Мариковская, Н.В. Максимчук

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

s.marikovskaya@g.nsu.ru

Каталитическое селективное окисление зелеными окислителями, в частности водным H_2O_2 , является одним из наиболее эффективных путей получения кислородсодержащих соединений. Zr-содержащие материалы сравнительно мало известны как катализаторы селективного окисления из-за своей высокой активности в непродуктивном разложении H_2O_2 и, таким образом, низкой селективности. Кроме того, цирконий склонен к потере активности вследствие олигомеризации в условиях окислительного катализа. Изолированное состояние циркония можно стабилизировать в замещенных полиоксометаллатах (ПОМ) – наноразмерных кислородно-анионных кластерах переходных металлов, обладающих высокой термической и окислительной устойчивостью. Благодаря сходству ПОМ с поверхностью оксидов металлов их можно использовать в качестве молекулярных моделей активных центров гетерогенных катализаторов для установления механизмов реакций. В настоящей работе мы представляем исследование механизма активации H_2O_2 и селективного окисления, катализируемого Zr-ПОМ структуры Кеггина, $(Bu_4N)_8\{PW_{11}O_{39}Zr(\mu-OH)(H_2O)\}_2$.

Показано, что Zr-ПОМ эффективно катализирует эпоксирирование $C=C$ связей в алкенах, а также окисление спиртов до соответствующих кетонов или альдегидов с селективностью до 100% водным H_2O_2 . Стабильность структуры Zr-ПОМ в условиях жидкофазного окисления подтверждена спектроскопией ИК и ^{31}P ЯМР.

Взаимодействие Zr-ПОМ с H_2O_2 , субстратами и продуктами реакции (октен-1, циклогексанол/-он) изучено методами ИК-НПВО и ^{31}P ЯМР спектроскопии в растворе ацетонитрила. Структуры активных окисляющих частиц установлены методами ^{31}P ЯМР, ИК НПВО и ЭСИ МС. Кинетические закономерности окисления циклооктена указывают на существенный вклад в скорость реакции стадии диссоциация димера (исходного ПОМ или димерного пероксокомплекса) на мономерные частицы. Более того, при моделировании кинетики удовлетворительная аппроксимация экспериментальных данных получается только в предположении, что активными частицами являются мономерные Zr-пероксокомплексы. Кинетика окисления циклогексанола предполагает возможную координацию спирта к ПОМ, а моделирование кинетики реакции подтверждает внутрисферный механизм окисления. Мономеризация Zr-ПОМ при взаимодействии с циклогексанолом и образование алкоксидов подтверждены методами ЭСИ-МС, ИК-НПВО и ^{31}P ЯМР. Сочетание спектроскопических и стехиметрических экспериментов, а также кинетического моделирования позволило предположить существование двух димерных пероксокомплексов: $[Zr_2(\mu-\eta^2:\eta^2-O_2)\{PW_{11}O_{39}\}_2]^{8-}$ и $[\{Zr(\mu-\eta^2-O_2)\}_2(PW_{11}O_{39})_2]^{10-}$, которые преимущественно образуются при небольшом количестве окислителя, а также мономерных Zr-(гидро)пероксочастиц $[Zr(\eta^2-OOH_x)PW_{11}O_{39}]^{5-x}$ ($x = 0$ или 1), преобладающих в системе при большом избытке H_2O_2 . Оба димерных пероксо-интермедиата инертны по отношению к алкенам, в то время как мономерные способны эпоксирировать $C=C$ связь в стехиометрических условиях. В окислении спиртов активны $[Zr_2(\mu-\eta^2:\eta^2-O_2)\{PW_{11}O_{39}\}_2]^{8-}$ и $[Zr(\eta^2-OOH)PW_{11}O_{39}]^{4-}$ частицы.

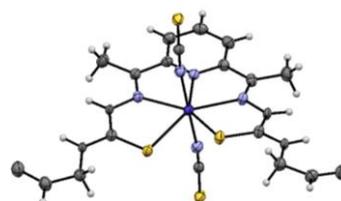
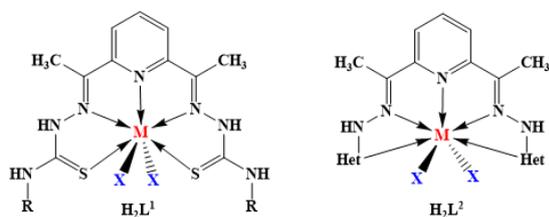
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 23-13-00156).

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННЫХ И ГЕОМЕТРИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ, ВЛИЯЮЩИХ НА МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ 3d-МЕТАЛЛОВ НА ОСНОВЕ БИС-ГИДРАЗОНОВ 2,6-ДИАЦЕТИЛПИРИДИНА

А.С. Андреева, Ю.П. Туполова, И.Н. Щербаков

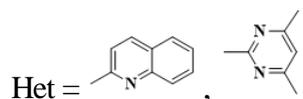
Южный федеральный университет, г. Ростов-на-Дону, Россия
anaeva2580@gmail.com

Моноядерные комплексы 3d-металлов являются удобными объектами для исследования зависимости аксиального параметра магнитной анизотропии D от особенностей молекулярного строения координационных соединений. Для изучения влияния строения бис-гидразона на магнитные свойства металлохелатов нами были синтезированы две серии комплексных соединений гептакоординированных Co(II) , Ni(II) и Fe(II) с продуктами конденсации 2,6-диацетилпиридина с гетероциклическими гидразинами [1] и 4-R-тиосемикарбазидами. Состав и строение исследуемых соединений были определены с помощью ЯМР-, ИК-, мессбауэровской спектроскопии и рентгеноструктурного анализа. Синтезированные комплексы Co(II) , Ni(II) и Fe(II) имеют общую формулу $[\text{M}(\text{H}_2\text{L})\text{X}_2]$, где H_2L – молекулярная N_3S_2^- или N_5^- донорная форма лиганда. Все металлохелаты характеризуются пентагонально-бипирамидальным строением координационного узла. На рисунке приведено молекулярное строение комплекса $[\text{Co}(\text{H}_2\text{L}^1)(\text{NCS})_2]$ ($\text{R} = \text{All}$).



Строение комплекса $[\text{Co}(\text{H}_2\text{L}^1)(\text{NCS})_2]$ ($\text{R} = \text{All}$).

$\text{R} = \text{H}, \text{All}, i\text{-Pr}, t\text{-Bu}, \text{Ph}$;
 $\text{M} = \text{Co(II)}, \text{Fe(II)}, \text{Ni(II)}$; $\text{X} = \text{Cl}^-, \text{NCS}^-, \text{H}_2\text{O}$.



Для оценки параметров расщепления в нулевом поле (ZFS – zero field splitting) были проведены расчеты методом полного активного пространства CASSCF с использованием базиса def2-TZVP. На основе полученных данных выявлена взаимосвязь между величиной параметра D и степенью отклонения геометрии координационного узла от идеальной пентагональной бипирамиды: чем ближе структура комплекса к идеальной геометрии, тем выше значение параметра D . Также установлено влияние природы ацидолиганда на параметр магнитной анизотропии. Показано, что наибольшие значения параметра D наблюдаются в комплексах, содержащих хлорид-ионы. Установлено, что природа металла-комплексообразователя оказывает влияние на знак и величину параметра расщепления D . Наибольшие значения по абсолютной величине параметра расщепления в нулевом поле наблюдаются в комплексах Co(II) ($D = 11,28 - 41,94 \text{ см}^{-1}$). Максимальное значение параметра D ($41,94 \text{ см}^{-1}$) было обнаружено у металлохелата $[\text{Co}(\text{H}_2\text{L}^1)(\text{Cl})_2]$ ($\text{R} = \text{NH}_2$), что делает его наиболее перспективным для создания соединений со свойствами мономолекулярного магнита.

1. Tupolova Y.P., Korchagin D.V., Andreeva A.S., Tkachev V.V., Shilov G.V., Lazarenko V.A., Popov L.D., Babeshkin K.A., Efimov N.N., Morgunov R.B., Pali A.V., Kubrin S.P., Shcherbakov I.N., Aldoshin S.M. Mononuclear Heptacoordinated 3d-Metal Helicates as a New Family of Single Ion Magnets // Magnetochemistry. 2022., V. 8., № 11., P. 153.

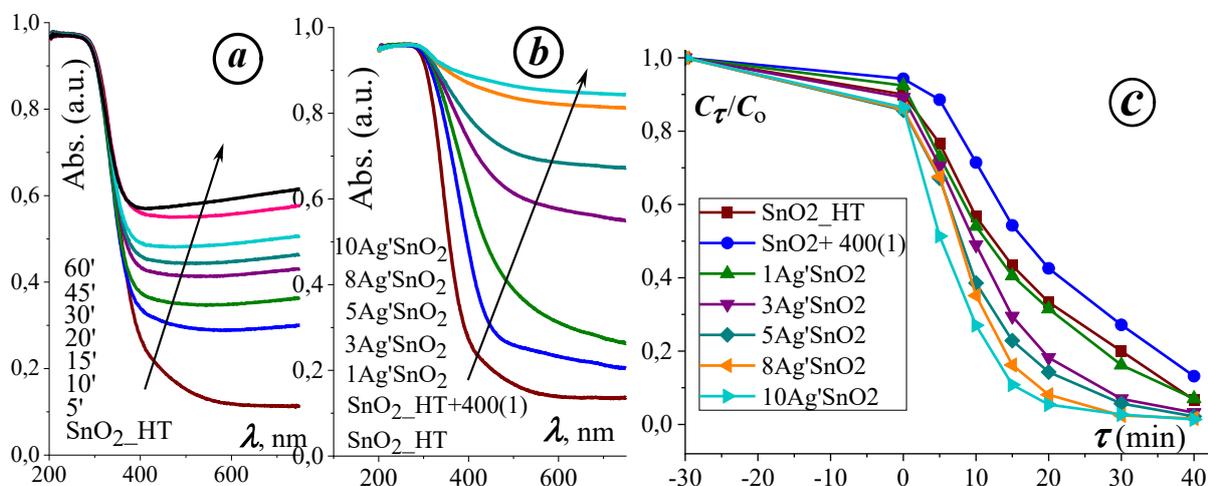
ВЛИЯНИЕ МЕТАЛЛИЗАЦИИ НА ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ SnO_2

Э.А. Бикяшев, С.Б. Зайченко, А.О. Летовальцев

Южный федеральный университет, г. Ростов-на-Дону, Россия
eakyashev@yandex.ru

В работе описано получение и результаты исследования двух вариантов металл-оксидных композитов: $\text{Ti}'\text{SnO}_2$ и $\text{Ag}'\text{SnO}_2$. Первые были получены как побочный результат обработки гидротермально синтезированного оксида олова ($\text{SnO}_2\text{-HT}$) с использованием диспергатора с титановым излучателем. Вторые синтезированы путем пропитки $\text{SnO}_2\text{-HT}$ раствором AgNO_3 в УЗ-ванне с последующим восстановлением ионов Ag^+ муравьиной кислотой в аммиачном растворе. После отмытия и высушивания порошки подвергались часовому обжигу при 400°C .

Графики диффузного поглощения свидетельствуют о том, что только в материалах $\text{Ag}'\text{SnO}_2$ (см. рисунок b) край фундаментального поглощения SnO_2 меняется по мере модифицирования. Материалы $\text{Ti}'\text{SnO}_2$ формируются, как двухфазные без признаков частичного растворения атомов металла в структуре оксида (см. рисунок a). По данным электронной микроскопии и рентгеновской дифракции средний размер частиц (радиус областей когерентного рассеяния) заметно поменялся только в процессе обжига. Диспергирование и модифицирование микроструктуру порошков не изменило.



Графики диффузного поглощения материалов $\text{Ti}'\text{SnO}_2$ (a), $\text{Ag}'\text{SnO}_2$ (b) и кинетика фотокаталитического окисления родамина Б (RhB) в присутствии $\text{Ag}'\text{SnO}_2$ (c)

Фотокаталитическая активность материалов исследована в отношении окисления RhB при облучении лампами УФ (254 нм) и имитирующей солнечный (дневной) спектр. Материалы $\text{Ti}'\text{SnO}_2$ имеют более низкую активность, чем исходный оксид SnO_2 . Введение 5 – 10 ат.% серебра позволяет провести практически 100%-ную деградацию RhB при УФ-облучении за 20 – 30 мин (см. рисунок c).

При освещении дневным светом кинетика окисления заметно меняется. При этом не только уменьшается скорость (требуется более продолжительные экспозиции), но и обычно фиксируются промежуточные формы неполного окисления RhB. Трехчасовое облучение в присутствии не модифицированного оксида в гидротермальной форме приводит лишь к деэтилированию красителя. При введении 8 – 10 ат.% серебра деэтилирование завершается за 60 мин, через 150 – 180 мин. растворы обесцвечиваются.

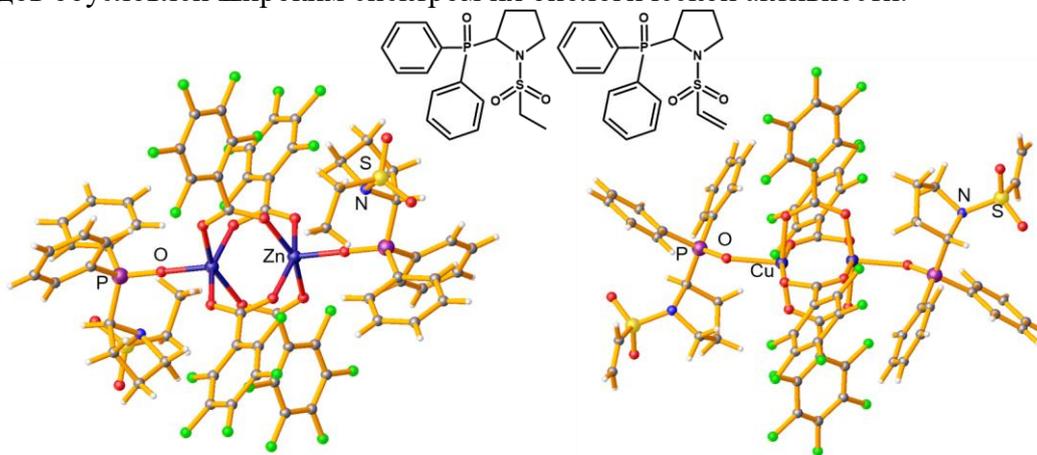
СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ Zn И Cu С ПРОИЗВОДНЫМИ 2-ФОСФОРИЛПИРРОЛИДИНА

Г.А. Разгоняева, А.С. Чистяков, М.А. Шмелев, Ю.К. Воронина

*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, г. Москва, Россия
razgonyaeva@igic.ras.ru*

В последние десятилетия химики, биологи и медицинские работники обратили внимание на успешное использование молекулярных координационных соединений переходных металлов в качестве компонентов лекарств. Использование данного класса соединений открывает широкие перспективы для настройки их состава и строения, что, соответственно, может позволить управлять свойствами новых соединений. Особенно это важно при создании полифункциональных материалов. Получение координационных соединений с известными биологически активными молекулами в качестве лигандов может позволить целенаправленно модифицировать типы активности пролиганда, а также получать вещества, обладающие кооперативным действием.

В рамках данной работы исследовано взаимодействие солей эссенциальных переходных металлов (Cu(II), Zn(II), Ag(I)) с молекулами 2-фосфорилпирролидинов, содержащих у атома азота R-сульфонильные заместители (R = -C₂H₅ (L₁) и -C₂H₃ (L₂)), проанализирована структура полученных соединений и изменения строения органических лигандов при введении их в координационную сферу металлов. Выбор лигандов обусловлен широким спектром их биологической активности.



Строение комплексов цинка с L₁ и меди с L₂.

Показано, что при взаимодействии пентафторбензоата (pfb) цинка или меди с лигандами L₁ и L₂ формируются кристаллы соединений {M₂(L)₂(pfb)₄}. Тогда как при использовании ацетатов цинка, меди или нитрата серебра удалось выделить только кристаллы исходных лигандов. Полученные соединения имеют схожее строение, и представляют собой биядерные комплексы, в которых ионы металлов связаны четырьмя мостиковыми pfb анионами. Пирролидиновые лиганды координируются атомами кислорода фосфиноксидной группы в терминальных позициях. Особенности синтеза и строения полученных соединений будут рассмотрены в докладе.

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

**БИЯДЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ МЕДИ НА ОСНОВЕ
БИС-ГЕТАРИЛГИДРАЗОНОВ 2,6-ДИАЦЕТИЛПИРИДИНА: СТРОЕНИЕ И
ЦИТОТОКСИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ**

*А.А. Капустина¹, Ю.П. Туполова¹, И.Н. Щербаков¹, Л.Д. Попов¹,
В.А. Четверикова¹, Е.В. Иванникова²*

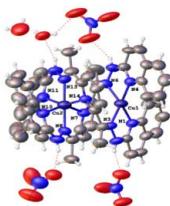
¹Южный федеральный университет, г. Ростов-на-Дону, Россия

²Ростовский государственный медицинский университет,

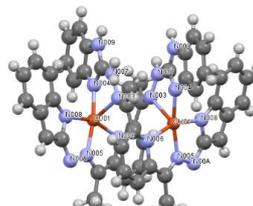
г. Ростов-на-Дону, Россия

karustina_anna@mail.ru

С целью изучения влияния природы гетероциклического фрагмента на строение и цитологическую активность комплексов меди были синтезированы бис-гетарилгидразоны – продукты конденсации 2,6-диацетилпиридина с 2-гидразиноквинолином (**H₂L¹**) и 2-гидразиноквинолином (**H₂L²**), а также металлохелаты на их основе. Строение полученных соединений установлено методами ¹H ЯМР-, ИК-, XAS-спектроскопии и РСА. Показано, что при взаимодействии **H₂L¹** с нитратом и перхлората меди(II) образуются смешанновалентные биядерные комплексы с общей формулой [Cu^ICu^{II}(H₂L)₂]X₃ (X = NO₃⁻ (**1a**), ClO₄⁻ (**1b**)), где **H₂L¹** – бис-хинолилгидразон в пентадентатной молекулярной форме [1].



1



2

Координация лигандов к ионам меди осуществляется способом «голова к голове». Обе молекулы **H₂L¹** координированы к иону Cu^{II} через атомы азота пиридина, а также атомы азота азометинового и хинолинового фрагментов одной из ветвей бис-гидразона, формируя искаженный октаэдрический координационный полиэдр. Остальные гидразоновые ветви лигандов координируются к иону Cu^I через атомы азота азометинового и хинолинового фрагментов. В отличие от комплексов **1** в биядерных металлохелатах **2** состава [Cu₂(HL²)₂]X₂ (X = NO₃⁻ (**2a**), ClO₄⁻ (**2b**)) две молекулы бис-гидразона координируются к ионам меди способом «голова к хвосту». Каждый ион Cu²⁺ образует три координационные связи с атомами азота пиридинового, азометинового и бензимидазольного фрагментов одной молекулы лиганда и две координационные связи с атомами азота азометинового и бензимидазольного фрагментов второй молекулы лиганда. Оба иона Cu(II) имеют идентичное пентакоординированное окружение с искаженным квадратно-пирамидальным строением координационного узла. Строение катиона состава [Cu₂(HL²)₂]²⁺ соединения **2b** показано на рисунке. Проведение цитотоксических испытаний *in vitro* показало, что комплексы проявляют значительную активность по отношению к клеткам линий карциномы гортани (Hep2) и гепатоцеллюлярной карциномы человека (HepG2). Концентрация, при которой погибает половина раковых клеток (IC₅₀) для исследуемых комплексов лежит в интервале от 0,72 – 4,1 мкМ. Показано, что на токсичность металлохелатов влияет не только природа гетероциклического фрагмента, но и ацидолиганда.

1. Tupolova Y. P., Copper coordination compounds based on bis-quinolylhydrazone of 2,6-diacetylpyridine: Synthesis, structure and cytotoxic activity // Polyhedron. 2023., V. 233., P. 116292, doi: 10.1016/j.poly.2023.116292.

НАНОКОМПОЗИТЫ СЕРЕБРА: СИНТЕЗ И ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ БРОМИД-ИОНОВ МЕТОДАМИ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

М.О. Горбунова¹, Т.С. Колесникова², Л.Р. Таримова², М.Ю. Башар¹, А.С. Коробко¹

*¹Ростовский государственный медицинский университет Минздрава РФ,
г.Ростов-на-Дону, Россия*

*²Южный федеральный университет, г. Ростов-на-Дону, Россия
mg700@mail.ru*

Ранее нами сообщалось об успешном применении нанокompозитов серебра для определения хлорид- и иодид-ионов в объектах окружающей среды, пищевых продуктах и фармацевтических препаратах [1, 2]. В настоящей работе показана возможность применения разработанного подхода для определения бромид-ионов, содержание которых контролируется в различных объектах с использованием методов, имеющих ряд существенных недостатков.

Нанокompозиты синтезировали термолизом ненасыщенных карбоксилатов серебра в инертной атмосфере. Синтез протекает через ряд последовательных стадий: дегидратация металломономера, его полимеризация и, в завершении, декарбоксилирование образующегося металлополимера. Далее продукт термолиза диспергировали в воде с помощью ультразвука. Полученный коллоидный раствор использовали для получения индикаторной бумаги, чувствительной к концентрации бромидов. С использованием методов спектроскопии диффузного отражения и цветометрии для регистрации спектральных характеристик индикаторной бумаги оптимизирована методика её изготовления: выбраны тип целлюлозного носителя, способ и кратность нанесения наночастиц, способ сушки и т.д. Помимо этого, измерения коэффициентов диффузного отражения для разных участков поверхности индикаторной бумаги в пределах одного образца и для разных образцов в пределах одной партии были использованы для количественной оценки равномерности распределения наночастиц по поверхности твердофазных носителей и воспроизводимости нанесения реагента.

Полученные реактивные индикаторные бумаги использовали для определения бромид-ионов методами спектроскопии диффузного отражения и цветометрии. На модельных растворах с использованием специальной реакционной системы [1, 2] исследовали изменение окраски реакционной зоны бумаги от серебристо-серой до светло-бежевой и описывали математически зависимость координат цвета, функции Кубелки-Мунка или коэффициентов диффузного отражения от концентрации бромид-ионов в растворе. В результате исследования установлено, что наиболее перспективной для анализа реальных объектов является газоэкстракционная цветометрическая методика.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, грант № 22-13-00260.

1. Kolesnikova T.S., Zarubina A.O., Gorbunova M.O. et al. Silver itaconate as single-source precursor of nanocomposites for the analysis of chloride ions // *Materials*. 2022., V. 15., № 23., P. 8376.

2. Uflyand I.E., Gorbunova M.O., Zhinzhiro V.A., Kolesnikova T.S., Zarubina A.O., Baimuratova R.K., Dzhardimalieva G.I. Preparation of ag/c nanocomposites based on silver maleate and their use for the analysis of iodine ions // *Journal of Composites Science*. 2022., V. 6., № 12., P. 384.

ОСАЖДЕНИЕ ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ПЛЕНОК СУЛЬФИДА СВИНЦА ИЗ ТИОМОЧЕВИННЫХ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

*Т.В. Самофалова, В.Н. Семенов, Е.А. Ганнова, А.Н. Лукин
Воронежский государственный университет, г. Воронеж, Россия
TSamofalova@bk.ru*

Пленки сульфида свинца, являющегося узкозонным полупроводником, широко применяются в качестве материалов для создания эффективных фотоэлектрических преобразователей, фотоприемников, фоторезисторов, ИК-детекторов в инфракрасной области спектра. Поэтому актуальной задачей является синтез пленок PbS с заданной кристаллической структурой, варьируемыми оптическими и электрофизическими свойствами, что возможно осуществить методом пиролиза аэрозоля растворов тиомочевинных координационных соединений (ТКС). Сущность метода состоит в термической деструкции комплексных соединений с образованием твердой фазы сульфида металла [1]. В этом случае ТКС являются прекурсорами при осаждении слоев PbS.

В данной работе пленки PbS были получены при температурах 300 °С и 400 °С из растворов ТКС $[Pb(N_2H_4CS)_2(CH_3COO)_2]$ при варьировании концентрационных соотношений исходных компонентов $C(Pb(CH_3COO)_2):C(N_2H_4CS)$ от 1 : 4 до 1 : 10.

Рентгенофазовый анализ, проведенный на дифрактометре ДРОН 4-07, показал, что при указанных условиях кристаллизуется PbS кубической структуры с преимущественной ориентацией кристаллитов (200). По данным атомно-силовой микроскопии (SOLVER P47) поверхность пленок сульфида свинца образована совокупностью зерен округлой формы со средними размерами 205 – 240 нм, которые объединяются в сложные агрегаты. При повышении концентрации тиомочевины в распыляемом растворе происходит формирование слоев сульфида с менее плотной упаковкой зерен и более развитым рельефом поверхности. Пленки PbS, осажденные при температуре 400 °С, характеризуются более гладкой поверхностью.

По данным спектров пропускания пленок сульфида свинца, зарегистрированных на Фурье-спектрометре Vertex 70, выявлено наличие прямых и не прямых оптических переходов в исследуемых образцах. Оптическая ширина запрещенной зоны края собственного поглощения для прямых переходов имеет значения 0,41 эВ – 0,46 эВ, для не прямых переходов – 0,31 – 0,32 эВ. Соотношение компонентов в распыляемом растворе практически не влияет на значение ширины запрещенной зоны.

Из растворов тиомочевинных комплексов $[Pb(N_2H_4CS)_2Cl_2]$ осаждаются пленки PbS с большей фоточувствительностью, чем у образцов из растворов ацетатных ТКС. Для пленок сульфида свинца, полученных из хлоридных комплексов, наблюдаются максимумы фоточувствительности при энергиях фотона 1,13, 0,83 и 0,65 эВ. Первый максимум отвечает энергетическому переходу «валентная подзона – вторая свободная подзона», второй максимум характеризует переход «нижняя валентная подзона – зона проводимости», а максимум вблизи 0,65 эВ обусловлен собственным поглощением света (переход электронов «валентная зона – зона проводимости»). Эти результаты согласуются с данными работы [2].

1. Семенов В. Н., Наумов А.В. Процессы направленного синтеза пленок сульфидов металлов из тиокарбамидных координационных соединений // Вестник ВГУ. Серия химия, биология. 2000., № 2., С. 50 – 55.

2. Равич Ю.И., Ефимова Б.А., Смирнов И.А. Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbTe, PbSe, PbS. М. : Наука. 1968. 384 с.

ВОДОРАСТВОРИМЫЕ ПОЛИЯДЕРНЫЕ МЕТАЛЛАМАКРОЦИКЛИЧЕСКИЕ КОМПЛЕКСЫ С БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫМИ 3-ГИДРОКСИ-4-ПИРИДИНОВЫМИ ЛИГАНДАМИ

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

*Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, г. Н. Новгород, Россия
marina@iomc.ras.ru*

Полиядерные металламакроциклические (МС) комплексы на основе биологически активных лигандов представляют уникальный класс полиядерных соединений, структурно напоминающих краун-эфир. Особенностью их строения является наличие плоского или почти плоского металламакроцикла, структура которого обеспечивает потенциальную возможность для аксиальной координации дополнительных лигандов. В последнее время такие металламакроциклические системы стали исследоваться в рамках поиска эффективных рецепторов анионов. Так, одним из наиболее подробно изученных аксиальных лигандов МС комплексов, начиная с 2001 г., являются органические карбоксилаты. С точки зрения координационной химии МС несомненный интерес представляют хелатные биоактивные лиганды, содержащие, наряду с карбоксилатными, 3-гидрокси-4-пиридиновые фрагменты. На основе (3-гидрокси-2-метил-4-оксо-4Н-пиридин-1-ил)-ацетата нами впервые был синтезирован полиядерный металламакроциклический 15-МС-5 комплекс с аксиальным 3-гидрокси-4-пиридиновым лигандом и охарактеризованы методами РСА, ИК- и ЯМР-спектроскопии. ^1H ЯМР спектры комплекса сравнивались со спектрами свободного лиганда. При этом, наиболее информативными оказались сигналы протонов H_a и H_b пиридинового кольца ввиду большей чувствительности к комплексообразованию с парамагнитным МС. Так, значительное уширение сигнала и сдвиг в слабое поле наблюдались для протона H_b , изменение химического сдвига H_b составило 1,35 м.д. (540 Гц), H_a 0,01 м.д. (6 Гц) [1]. В продолжение исследований влияния природы лиганда пиридинового типа на особенности их координации с полиядерными соединениями 12-МС-4 типа изучено образование разнообразных мостиковых и полимерных структур [2].

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (№ 23-13-00139, <https://rscf.ru/en/project/23-13-00139/>).

1. Katkova M.A., Zhigulin G.Y., Baranov E.V., Zabrodina G.S., Muravyeva M.S., Ketskoy S.Y., Fomina I.G., Eremenko I.L.. Rus. J. Coord. Chem., 2023., V. 49., P. 601.

2. Забродина Г.С., Румянцев Р.В., Каткова М.А., Кетков С.Ю., Ж. структ. хим., 2024., V. 65, 131486.

**ПРОТИВОВИРУСНЫЕ СВОЙСТВА НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНОГО
ИНГИБИТОРА РЕПЛИКАЦИИ ВИРУСА ГРИППА А НА БАЗЕ ДЕКАГИДРО-
кЛОЗО-ДЕКАБОРАТНОГО АНИОНА В ВИДЕ N-АЦИЛЗАМЕЩЕННОГО ЭФИРА
L-ТРИПТОФАНА**

**Т.М. Гараев¹, В.В. Авдеева², Е.Ю. Матвеев^{2,3}, И.И. Юдин¹, Е.А. Малинина², Н.В.
Бреслав¹, К.Ю. Жижин², Т.В. Гребенникова¹**

¹ *Национальный исследовательский центр эпидемиологии и микробиологии
им. Н.Ф. Гамалеи Минздрава России, г. Москва, Россия*

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

³ *МИРЭА – Российский технологический университет, г. Москва, Россия
avdeeva.varvara@mail.ru*

Для лечения и профилактики заболеваний, вызванных вирусом гриппа, Всемирной организацией здравоохранения (ВОЗ) рекомендованы лекарственные средства прямого действия: ингибиторы нейраминидазы (занамивир, озельтамивир, перамивир) [1]. Блокаторы белка М2 вируса гриппа А (амантадин и римантадин) ввиду возникшей устойчивости пандемических Н1 и эпидемических Н3 штаммов [2], в настоящее время не могут быть использованы для лечения гриппа. Ингибиторы функции белка М2 вируса гриппа А, как правило, состоят из гидрофобной части молекулы, соединенной с полярной функциональной группой. Как было показано ранее, адамантильный остаток может быть заменен на другие гидрофобные группы, в том числе, производные терпенов, конденсированные ароматические системы и другие углеводороды [3, 4]. Кластерные анионы бора в качестве мембранных носителей видятся наиболее перспективными каркасными соединениями для присоединения к ним функционально активных групп ввиду их низкой токсичности ($CT_{50} > 250$ мкг/мл) и хорошей растворимости в воде. Авторами данной работы синтезировано новое производное *кЛОЗО*-декаборатного аниона $[B_{10}H_9-O(CH_2)_2O(CH_2)_3C(O)-Trp-OMe]^{2-}$ и выделено в виде натриевой соли. В молекуле присутствует пendantsкая функциональная группа $-Trp-OMe$, связанная с кластерным анионом бора через оксибис[(этан-2,1-диил)окси]-спейсер, который образуется в результате нуклеофильного раскрытия присоединенной молекулы диоксана в производном $[B_{10}H_9O(CH_2)_4O]$. Показано, что соединение $Na_2[B_{10}H_9-O(CH_2)_2O(CH_2)_3C(O)-Trp-OMe]$ обладает низким токсическим эффектом ($CT_{50} > 80$ мкг/мл) на монослой перевиваемой линии MDCK и ингибирует репродукцию вируса гриппа А в экспериментах *in vitro* (IC_{50} 5,0 мкг/мл).

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда № 24-23-00056.

1. Gani R., Hughes H., Fleming D., Griffin T., Medlock J., Leach S. Potential impact of antiviral drug use during influenza pandemic // *Emerg. Infect. Dis.* 2005., V. 11., P. 1355 – 1362.

2. Wainright P.O., Perdue M.L., Brugh M., Beard C.W. Amantadine resistance among hemagglutinin subtype 5 strains of avian influenza virus// *Avian Dis.* 1991., V. 35., P. 31 – 39.

3. Shibnev V.A., Deryabin P.G., Garaev T.M., Finogenova M.P., Botikov A.G., Mishin D.V., Peptide Carbocyclic Derivatives as Inhibitors of the Viroporin Function of RNA-Containing Viruses // *Russ. J. Bioorg. Chem.* 2017., V. 43., №5., P. 517 – 525.

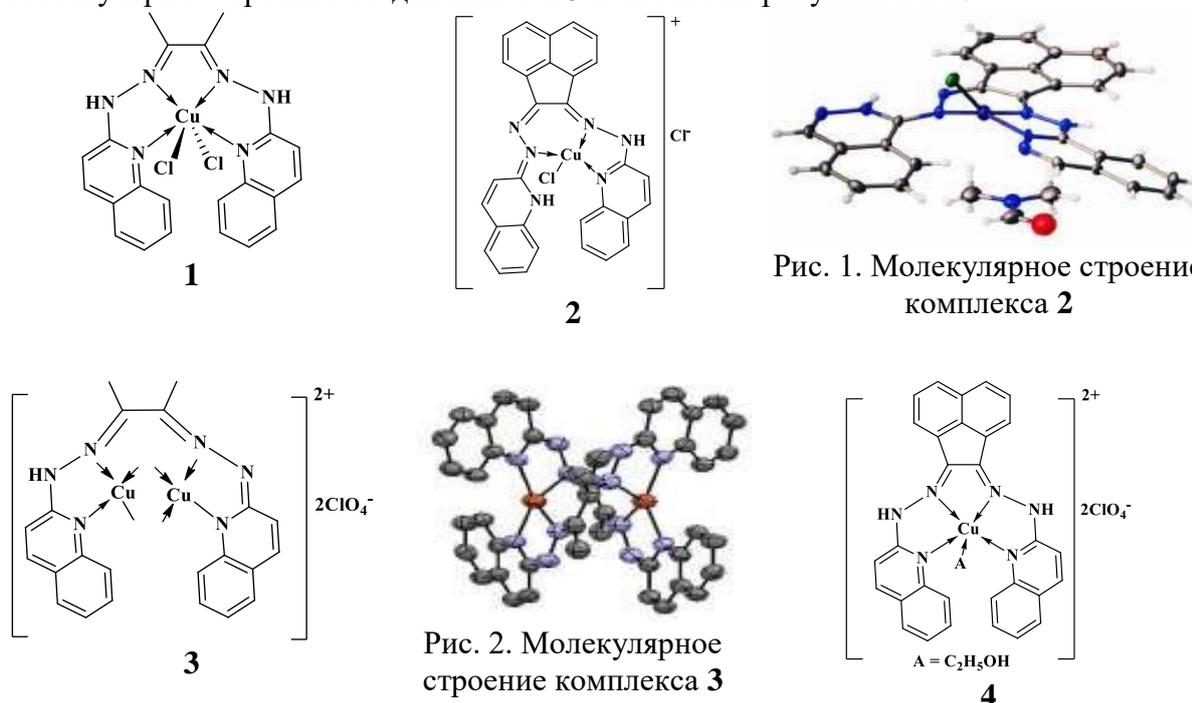
4. Шибнев В.А., Дерябин П. Г., Бурцева Е.И., Гараев Т.М., Финогенова М.П., Кириллова Е.С., Ботиков А.Г. Производные 2-хинальдинкарбоновой кислоты и их противовирусная активность. Патент РФ RU 2624906 от 22.12.2015.

СТРОЕНИЕ И ЦИТОТОКСИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ КОМПЛЕКСОВ Cu(II) ОСНОВЕ БИС-ХИНОЛИЛГИДРАЗОНОВ ДИАЦЕТИЛА И АЦЕНАФТЕНХИНОНА: ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНО-ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ

А.Д. Домченков, А.А. Капустина, Л.Д. Попов, Ю.П. Туполова,
Э.Б. Каймакан, И.Н. Щербаков

Южный федеральный университет, г. Ростов-на-Дону, Россия
domchenkov@sfnu.ru

Для изучения влияния природы дикарбонильного фрагмента в молекуле лиганда на строение и цитотоксическую активность комплексов было проведено экспериментально-теоретическое исследование металлохелатов Cu(II) на основе бис-гетарилгидразонов – продуктов конденсации 2-гидразинохинолина с диацетиллом (H_2L^1) и аценафтенхиноном (H_2L^2). Состав и строение полученных соединений были установлены методами элементного анализа, ЯМР-, ИК-, электронной спектроскопии и рентгеноструктурного анализа. На основании полученных данных показано, что при взаимодействии H_2L^1 и H_2L^2 с хлоридом Cu(II) образуются моноядерные комплексы симметричного ($[Cu(H_2L^1)Cl_2]$ (1)) и несимметричного строения ($[Cu(H_2L^2)Cl]Cl$ (2)). На основе перхлората Cu(II) с H_2L^1 получен биядерный комплекс $[Cu_2(H_2L^1)_2](ClO_4)_2$ (3), а с H_2L^2 – моноядерный металлохелат состава $[Cu(H_2L^2)C_2H_5OH](ClO_4)_2$ (4). Молекулярное строение соединений 2 и 3 показано на рисунках 1 и 2.



Цитотоксическое исследование соединений на линии клеток карциномы печени (НерG2) показало, что бис-гетарилгидразоны H_2L^1 и H_2L^2 являются неактивными, в то время как их комплексы проявляют значительную активность. При этом комплексы 2 и 4, содержащие аценафтенхиноновый фрагмент, проявляют большую токсичность по сравнению с соединениями 1 и 3. Так, при переходе от соединения 3 ($IC_{50} = 12,3$ мкМ) к 4 ($IC_{50} = 1,17$ мкМ) активность комплекса возрастает примерно в 10 раз. Полученные экспериментальные данные хорошо коррелируют с результатами докинг расчетов, в которых в качестве биологической мишени был выбран белок VEGFR2 (PDB: 4ASD).

**КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ЦИНКА(II) В ОБЪЕКТАХ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ
ХЕЛАТООБРАЗУЮЩИМИ СОРБЕНТАМИ****Ф.Н. Бахманова, Н.А. Ахмедлы, Ф.М. Чырагов***Бакинский государственный университет, г. Баку, Азербайджан
fidan_chem@rambler.ru*

В представленной работе использовали предварительное концентрирование на полимерных хелатообразующих сорбентах, с последующим определением содержания микроколичеств цинка(II) спектрофотометрическим методом.

Использовали реактивы квалификации ч.д.а и х.ч. Исходный раствор цинка(II) готовили растворением точной навески его соли в дистиллированной воде. Рабочие растворы были получены разбавлением маточного раствора. Необходимые значения pH поддерживали растворами HCl, NaOH и аммиачно-ацетатными буферными растворами. Ионную силу создавали рассчитанными количествами KCl. В качестве фотометрического реагента для определения цинка(II) использовали ксиленол оранжевый. В работе применяли полимерные хелатообразующие сорбенты на основе сополимеров малеинового ангидрида со стиролом и малеинового ангидрида с метакриловой кислотой. Сорбенты синтезировали путем модификации сополимеров разными аминами.

Изучена зависимость сорбционной емкости от кислотности раствора. Сорбцию цинка(II) выполняли из объема 20 мл раствора. В интервале кислотности pH 5 степень сорбции проходит через максимум.

Из литературы известно, что ионная сила жидкой среды заметно влияет на состояние функциональных групп аналитического реагента и гибкость твердофазной матрицы. По этой причине во время исследования была изучена зависимость аналитического сигнала от ионной силы в интервале 0,2 – 1,6. Отмечено отрицательное влияние увеличения ионной силы раствора на процесс сорбции. Это объясняется экранированием координационно-активных групп ионами электролита. Все дальнейшие опыты проводили в растворах с ионной силой 0,6.

Исследование зависимости процесса сорбции от времени показало, что сорбционное равновесие достигается в течение 1,5 – 2,0 часового контакта сорбента с раствором. Дальнейшее увеличение времени не влияет на сорбционный процесс.

Чтобы определить оптимальные условия сорбции цинка(II) с исследуемыми сорбентами была изучена зависимость сорбции от концентрации металла. С увеличением концентрации ионов цинка(II) в растворе увеличивается количество сорбированного металла, а при концентрации равной $6 \cdot 10^{-3}$ моль/л становится максимально.

Так же был исследован процесс десорбции. Было изучено влияние разных минеральных кислот (HCl, H₂SO₄, HClO₄, HNO₃) на процесс десорбции цинка(II) из сорбента. На основе результатов эксперимента было установлено, что максимальная десорбция цинка(II) происходит в соляной кислоте.

Полученные результаты проведенного исследования показали, что предлагаемые новые экспрессные методики, включающие в себя предварительное концентрирование цинка(II) данными сорбентами, позволяют количественно извлекать ионы цинка(II) из большого объема пробы со сложным фоновым составом.

ИЗУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ Ag(I) С 1-[2-(АЛЛИЛАМИНО)-1-МЕТИЛЭТИЛ] ТИОМОЧЕВИНОЙ

Т.А. Джавадзе¹, Ф.М. Чырагов¹, А.Р. Суджаев²

¹Бакинский государственный университет, г. Баку, Азербайджан

²Институт химии присадок, г. Баку, Азербайджан
tahir.cavadzade1996@mail.ru

Данная работа посвящена изучению комплексообразования серебра с 1-[2-(аллиламино)-1-метилэтил] тиомочевинной в присутствии поверхностно-активных веществ. Реагент 1-[2-(аллиламино)-1-метилэтил] тиомочевина был синтезирован по известному методу [1].

Ag(I) с 1-[2-(аллиламино)-1-метилэтил] тиокарбамидом быстро реагирует с образованием коричневатого комплекса, а также с образованием коричневатых комплексов в присутствии фенантролина (Phen) и α, α' -дипиридина (α, α' -дип). Спектр поглощения системы Ag(I)- 1-[2-(аллиламино)-1-метилэтил] тиомочевина представляет собой кривую с максимальным поглощением при 460 нм и молярным коэффициентом поглощения $1,8 \cdot 10^4$ л·моль⁻¹/см⁻¹. Спектры поглощения комплексов Ag(I)-1-[2-(аллиламино)-1-метилэтил] тиомочевина -Phen и Ag(I)-АМТИС- α, α' -дип представляют собой кривую с максимальными значениями поглощения при 476 нм и 473 нм и молярными коэффициентами поглощения $2,53 \cdot 10^4$ л. моль⁻¹ см⁻¹ и $2,38 \cdot 10^4$ л моль⁻¹ см⁻¹ соответственно. Поглощение было линейным при 0,234 – 2,31 мкг/мл Ag (I) в системе Ag(I)-АМТИК и 0,168 – 2,242 мкг/мл и 0,176 – 2,232 мкг/мл Ag (I) в системе Ag(I)-АМТИК- Phen и Ag(I)-АМТИК- α, α' -дип системы соответственно. Предложенный метод был успешно использован при определении Ag(I) в ряде синтетических смесей. Относительное стандартное отклонение ($n = 5$) для Ag(I) составляло 0 – 2,0%, что указывает на высокую точность и воспроизводимость этого метода. Полученные результаты хорошо согласуются с образцами синтетических смесей, проанализированными методом оптико-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (ICP-OES).

Изучено влияние посторонних ионов и маскирующих веществ на комплексообразование серебра с 1-[2-(аллиламино)-1-метилэтил] тиомочевинной в присутствии и в отсутствие третьих компонентов.

1. Sucayev Ə.R. Aminspirtlər əsasında bəzi tiokarbomid törəmələrinin sintezi və tətbiqi // Journal of Qafqaz University. 2016., V. 4., № 1., P. 92 – 101.

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСОВ НИКЕЛЯ(II) С 1-(5-ГАЛОГЕН-2-ПИРИДИЛАЗО)-2-ГИДРОКСИ-4-МЕРКАПТОФЕНОЛОМ И ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ

З.Г. Аскерова, А.З. Залов, Н.А. Новрузова

Азербайджанский государственный педагогический университет,

г. Баку, Азербайджан

zalov1966@mail.ru

Для фотометрического определения никеля пригодны многие хелатообразующие реагенты, относящиеся к разным классам соединений и содержащие в качестве донорных атомов N, O или S.

Интерес представляло исследование взаимодействия никеля с галогеназомеркаптофенолами (H₂L) {1-(5-бром-2-пиридилазо)-2-гидрокси-4-меркаптофенол (БПГМФ), 1-(5-иод-2-пиридилазо)-2-гидрокси-4-меркаптофенол (ИПГМФ)} в присутствии аминифенолов (АФ): 2,6-бис(N,N-диметиламинометил)-4-метилфенол (АФ₁), 2,6-бис(N,N-диметиламинометил)-4-этилфенол (АФ₂).

L анализированы и идентифицированы ИК- и ЯМР-спектроскопией: БПГМФ – ИК (KBr, ν , cm^{-1}): 3460 (OH), 2570 (SH), 1290 и 1170 (C-N), 1395 (N=N), 1250 (C-O). ¹H ЯМР (300,18 МГц, δ , C₆D₆): 10,22 (1H, OH), δ 2,54 (s, 1H, SH), 6,94 – 7,31 (m, 3H, Ar), δ 7,43 – 7,75 (m, 3H, Ar). ИПГМФ – ИК (KBr, ν , cm^{-1}): 3460 (OH), 2573 (SH), 1294 и 1171 (C-N), 1395 (N=N), 1250 (C-O). ¹H ЯМР (300,18 МГц, δ , C₆D₆): 10,31 (1H, OH), δ 2,53 (s, 1H, SH), 6,93 – 7,34 (m, 3H, Ar), δ 7,41 – 7,74 (m, 3H, Ar).

Оптимальный интервал кислотности, при котором оптическая плотность максимальна и постоянна, находится при pH 4,1 – 7,6. Оптимальным условием образования и экстракции этих соединений является $(0,6 - 1,2) \cdot 10^{-3}$ М концентрация L и $(1,0 - 1,2) \cdot 10^{-3}$ М - АФ. Максимальный аналитический сигнал при образовании разнолигандных комплексов (РЛК) наблюдается при 542 – 565 нм ($\epsilon = (3,1 - 3,9) \cdot 10^4$). При однократной экстракции хлороформом извлекается 97,8 – 98,4% никеля в виде РЛК. При экстракции комплексов никеля L молекулы хлороформа не входят в состав экстрагирующихся комплексов. Максимальная оптическая плотность достигается в течение 5 минут. РЛК устойчивы в водных и органических растворителях и не разлагаются в течение трех суток, а после экстракции - больше месяца. Комплексообразующей формой никеля является Ni²⁺. Молярные соотношения компонентов в молекулах комплексов, устанавливали методами прямой линии, сдвига равновесия и относительного выхода (Ni(II): L : АФ = 1 : 2 : 2).

Сняты также ИК-спектры комплексов Ni(II)-L-АФ: ИК (KBr, ν , cm^{-1}): 3600 – 3200 (OH), 1315(-N=N-), 2570 (SH), 1290-1170 (C-N), 1250 (C-O), 1370 (АФН). Они сопоставлены с ИК-спектрами L. Различие в ИК-спектрах L и РЛК свидетельствует о сильном взаимодействии.

Установлено, что большие количества щелочных, щелочно-земельных элементов и РЗЭ не мешают определению никеля. Мешающее влияние Fe(III) устраняли щавелевой кислотой; Ti (IV)-фторидом натрия или тайроном; Hg(II)-сульфит ионом; Nb(V) и Ta(V)-щавелевой кислотой, а Mo(VI) и W(VI)- фторидом натрия и щавелевой кислотой. При использовании 1%-ного раствора аскорбиновой кислоты определению не мешают Mn(VII), V(IV), Nb(V), Cr(VI), Mo(VI) и Fe(III). При использовании 0,01M раствора щавелевой кислоты определению не мешают V(IV), Nb(V), Ta(V), Cr(III), Mo(VI), W(VI) и Fe(III).

Разработанная методика применена для определения никеля в разных объектах.

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕДИ(II) С 2,6-ДИМЕРКАПТО-4-ИЗОПРОПИЛФЕНОЛОМ И ФЕНАНТРОЛИНОМ

К.А. Кулиев¹, Г.И. Ибрагимов¹, С.Г. Алиев²

*¹Азербайджанский государственный педагогический университет,
г. Баку, Азербайджан*

*²Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности,
г. Баку, Азербайджан
kerim.kulev.69@mail.ru*

Настоящая работа посвящена исследованию комплексообразования меди(II) с 2,6-димеркапто-4-изопропилфенолом (ДМИФ) и фенантролином (Фен). В задачи работы входило выявление оптимальных условий для определения микроколичеств меди(II) без предварительного разделения и концентрирования, а также установление диапазона определяемых концентраций и метрологических характеристик метода.

ДМИФ существует в растворе в четырех формах – одной молекулярной (H_3R) и трех ионных (H_2R^- , HR^{2-} и R^{3-}). При pH 0-6,5 реагент существует преимущественно в молекулярной форме, при pH 6 – 7 – в форме H_2R^- , при pH 8 – 10 – HR^{2-} и при pH 11 – 14 – R^{3-} . При экстракции комплекса хлороформом слои быстро разделились и молярный коэффициент поглощения достиг максимального значения. После однократной экстракции хлороформом при соотношении водной и органической фаз 4:1, 97,6 % меди извлекается в виде разнолигандного комплекса со смешанной координационной сферой. Область существования комплексного соединения находится в пределах pH 5,2–8,0. Комплекс максимально поглощает при 480 нм. Молярный коэффициент поглощения разнолигандного комплекса составляет $3,92 \cdot 10^4$. Оптимальное время перемешивания, необходимое для образования и экстракции составляет 5 мин. Окраска комплекса Cu(II)-ДМИФ-Фен остается стабильным в течение 36 часов, после чего наблюдается незначительное снижение.

Состав комплекса Cu(II)-ДМИФ-Фен составляет 1:1:1. Исчезновение выраженных полос поглощения в области $3620-3250 \text{ см}^{-1}$ с максимумом при 3475 см^{-1} в ИК-спектре ДМИФ говорит об участии группы -ОН в образовании комплекса. Наблюдаемое уменьшение интенсивности полосы поглощения в области 2570 см^{-1} показывает, что одна из -SH-групп участвует в образовании координационной связи в ионизированном состоянии. Обнаружение полос поглощения при 1380 см^{-1} указывает на наличие координированного фенантролина. Методом Назаренко установлено, что Cu(II) в комплексах присутствует в форме Cu^{2+} .

Термогравиметрическое исследование комплекса Cu(II)-ДМИФ-Фен показало, что комплекс стабилен до 180°C . Термическое разложение комплекса происходит в три стадии: при $180 - 220^\circ \text{C}$ выделяется вода (потеря массы – 4,035 – 4,16%), при $425 - 500^\circ \text{C}$ – разлагается Фен (потеря массы -41,66%), а при $495-540^\circ \text{C}$ – ДМИФ (потеря массы -41,25%). Конечным продуктом термолитического разложения комплекса является CuO.

Методом пересечения кривых был определен констант устойчивости комплекса. $\lg \beta = 12,16$ при комнатной температуре. Соблюдение закона Бера наблюдается в диапазоне концентрации Cu(II) от 0,3 до 20 мкг/мл. На основе полученных данных разработана методика экстракционно-спектрофотометрического определения меди в фармацевтических, пищевых и растительных образцах.

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РАЗНОЛИГАНДНЫХ КОМПЛЕКСОВ МАРГАНЦА(II) С 2,6-ДИМЕРКАПТО-4-МЕТИЛФЕНОЛОМ И АМИНОФЕНОЛАМИ**К.А. Кулиев, Ш.А. Мамедова***Азербайджанский государственный педагогический университет,
г. Баку, Азербайджан
kerim.kuliev.69@mail.ru*

Спектрофотометрическим методом изучено комплексообразование марганца(II) с 2,6-димеркапто-4-метилфенолом (ДММФ) и аминофенолами (АФ): 2-(N,N-диметиламинометил)-4-метилфенол (АФ₁), 2-(N,N-диметиламинометил)-4-хлорфенол (АФ₂) и 2-(N,N-диметиламинометил)-4-бромфенол (АФ₃). Целью настоящей работы было установление состава и устойчивости комплексов марганца, образующихся в растворах при небольшом избытке реагентов, установление границ рН комплексообразования, а также выяснение химизма этих реакций в умеренно кислой среде (рН 1,5 – 7,5).

Установлено, что марганец(II) в кислой среде (рН 1 – 7) образует с ДММФ окрашенное комплексное соединение с максимальным светопоглощением при $\lambda = 445$ нм. Максимальное поглощение разнолигандных комплексов (РЛК) Mn(II)-ДММФ-АФ наблюдается при $\lambda = 460 - 465$ нм и $pH_{opt.5,6} = 6,8$. Молярные коэффициенты поглощения составляют $(3,46-3,57) \cdot 10^4$. При однократной экстракции хлороформом извлекается 99,1 – 99,3% марганца в виде РЛК. Для образования и экстракции РЛК требуется небольшой избыток комплексообразующих реагентов. Оптимальным условием образования и экстракции этих соединений является $(1,12 - 1,20) \cdot 10^{-3}$ М ДММФ и $(0,80 - 0,88) \cdot 10^{-3}$ М - АФ. Большой избыток аминофенолов вызывает помехи.

Образование РЛК можно представить следующим образом. Ионы марганца при взаимодействии с двумя молекулами ДММФ образуют двухзарядный анионный комплекс, который экстрагируется с двумя молекулами протонированного АФ. Mn(II) в комплексах находится в негидролизованном состоянии. Катион Mn^{2+} подвержен гидролизу в незначительной степени. рН начала осаждения $Mn(OH)_2$ равен 8,7, а рН полного осаждения составляет 10 – 14. При этом число протонов, вытесняемых марганцем из одной молекулы ДММФ, оказалось равным 1.

Оптимальное время перемешивания, необходимое для извлечения РЛК марганца, равно 5 мин. В отличие от однороднолигандного, РЛК марганца(II) с ДММФ и АФ устойчивы в водных и органических растворителях и не разлагаются в течение трех суток, а после экстракции – больше месяца. Термогравиметрическое исследование комплексов показало, что до 210 °С комплексы устойчивы, при 220 °С теряют воду, а начиная с 280 °С разложение идет взрывообразно.

Большие количества щелочных, щелочно-земельных металлов и РЗЭ не мешают определению марганца. Мешающее влияние Fe(III) устраняли тиогликолевой кислотой или 20%-ным раствором $SnCl_2$; Cu(II) и Cr(VI) - тиомочевинной; Ti(IV) – аскорбиновой кислотой, Zr(IV), Nb(V) и Ta(V) – фторид-ионами. Ионы Ti(IV), Nb(V) и Ta(V) с ДММФ и АФ образуют окрашенные соединения и мешают определению марганца. Закон Бера соблюдается в пределах 0,05 – 14 мкг/мл марганца.

Результаты исследований образования и экстракции РЛК марганца(II) с ДММФ и АФ, физико-химические и аналитические характеристики этих соединений послужили основой для разработки новых методик экстракционно-спектрофотометрического определения марганца в различных природных и промышленных объектах.

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИКЕЛЯ(II) С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ 5-(2-БРОМ-5-МЕТОКСИБЕНЗИЛИДЕН)- ТИАЗОЛИДИН-2,4-ДИОНА

Н.А. Вердизаде, К.А. Кулиев, К.Р. Алиева

*Азербайджанский государственный педагогический университет,
г. Баку, Азербайджан
kerim.kuliev.69@mail.ru*

Разработаны простая и селективная спектрофотометрическая методика определения никеля(II) с использованием 5-(2-бром-5-метоксибензилиден)тиазолидин-2,4-диона (БМБТ) в качестве хромогенного реагента, образующего желто-коричневый комплекс. Изучена возможность использования БМБТ для фотометрического определения никеля(II). Комплекс никеля(II) образуется в интервале рН 7,1 – 8,9. Для достижения максимального образования и извлечения комплекса рекомендуется концентрация БМБТ $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

В ходе исследования были испытаны бутанол, хлороформ, гексан, бензол, о-ксилол, дихлорэтан и ацетонитрил. Среди них хлороформ продемонстрировал наиболее благоприятные результаты (степень экстракции – 97%), что делает его наиболее подходящим растворителем для эксперимента. Максимальный аналитический сигнал при комплексообразовании никеля(II) с БМБТ наблюдается при 482 нм. Смещение пика поглощения в длинноволновую сторону - батохромный сдвиг в данном случае составляет 146 нм. Молярный коэффициент поглощения составляет $1,75 \cdot 10^4$.

Соотношение компонентов в комплексе Ni : БМБТ = 1 : 2. Установлено, что комплексообразующей формой никеля является Ni^{2+} и вытесняется один атом водорода из одной молекулы БМБТ. Строение комплекса изучено методами термогравиметрии и ИК-спектроскопии.

Термогравиметрический анализ показал, что комплекс Ni-БМБТ претерпевает две стадии термического разложения. Первая стадия – обезвоживание (90 – 115°C) с эндотермическим эффектом и потерей массы 4,93%. Вторая стадия протекает при 385 – 450 °C с наибольшей скоростью потери массы (41,78%), связанной с удалением БМБТ. Конечным продуктом термолиза является NiO.

ИК-спектр комплекса сравнивали со спектром реагента. Заметные полосы поглощения в ИК-спектре комплекса наблюдаются в областях 1593 – 1448 cm^{-1} (соответствует ароматическому кольцу C=C) и 3050 – 3020 cm^{-1} (связано с ν_{CH} в ароматическом ядре). Другие полосы поглощения при определенных волновых числах были приписаны различным колебаниям молекулы.

Исследование показало, что при использовании БМБТ в качестве хромогенного реагента окрашенные комплексы образуются также с ионами различных металлов, в том числе Fe(III), Cu(II), Mo(VI), Pt(II), Mn(II), Cd(II), Zn(II), Pb(II) и Pd(II). Точность определения никеля в присутствии ионов этих металлов значительно повышается при наличии маскирующих агентов или при изменении рН раствора. Соблюдение основного закона светопоглощения наблюдается при концентрации никеля 0,3 – 13 мкг/мл. Мешающее влияние посторонних ионов устранено с помощью маскирующих веществ, изменением рН среды или применением экстракции.

По результатам спектрофотометрического исследования комплекса никеля(II) с БМБТ разработаны методики определения его в различных объектах.

СЕКЦИЯ

**МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ПОЛУЧЕНИЯ
СУПРА- И НАНОСИСТЕМ**

КОМПЛЕКСЫ ИОНОВ НИКЕЛЯ(II) С КРАУН-ЭФИРАМИ ДЛЯ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ЖИДКОФАЗНОГО ГИДРИРОВАНИЯ

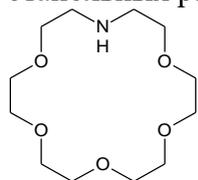
*Т.Р. Усачева¹, Н.Н. Куранова¹, А.С. Католикова¹, В.А. Исаева¹,
А.С. Фальчевская², Е.П. Смирнов¹, Ю.Е. Романенко¹*

¹Ивановский государственный химико-технологический университет,
г. Иваново, Россия

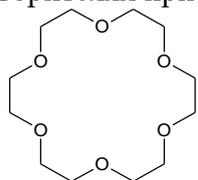
²Университет ИТМО, г. Санкт-Петербург, Россия
oxt@isuct.ru

В настоящее время создание каталитических систем, которые объединяют в себе свойства металлокомплекса и молекул, способных к молекулярному распознаванию в воде и в водно-органических растворителях. Макроциклы могут быть использованы для увеличения скорости и селективности реакций, катализируемых металлоорганическими комплексами, а также для стабилизации каталитически активных наночастиц металлов в растворах. Сольватационный подход и представление о двойственной роли растворителя в реакциях комплексообразования позволяют объяснить и предсказать термодинамику комплексообразования ионов d-металлов с лигандами различных химических групп, зарядовых и структурных типов. В свою очередь, целенаправленное использование бинарного растворителя, вероятно, позволит регулировать каталитическую активность за счет изменения сольватного состояния реакционных центров. Никель традиционно является эффективным катализатором. Предполагается, что Ni(II), связанный в комплекс с краун-эфирами, также может проявлять каталитические свойства.

В данной работе исследовано комплексообразование иона никеля(II) с краун-эфирами 1-Аза-18-краун-6 (1-Аза-18К6) и 18-краун-6 (18К6) (см. рисунок) в водно-этанольных растворителях при 298,15 К.



1-Аза-18-краун-6



18-краун-6

Методом УФ-спектроскопии определены константы устойчивости комплекса никеля(II) с 18-краун-6. С увеличением концентрации этанола наблюдается тенденция к уменьшению устойчивости комплексной частицы $[Ni\ 18K6]^{2+}$. Потенциометрическим методом исследовано протонирование 1-Аза-18К6 и его комплексообразование с ионом никеля(II).

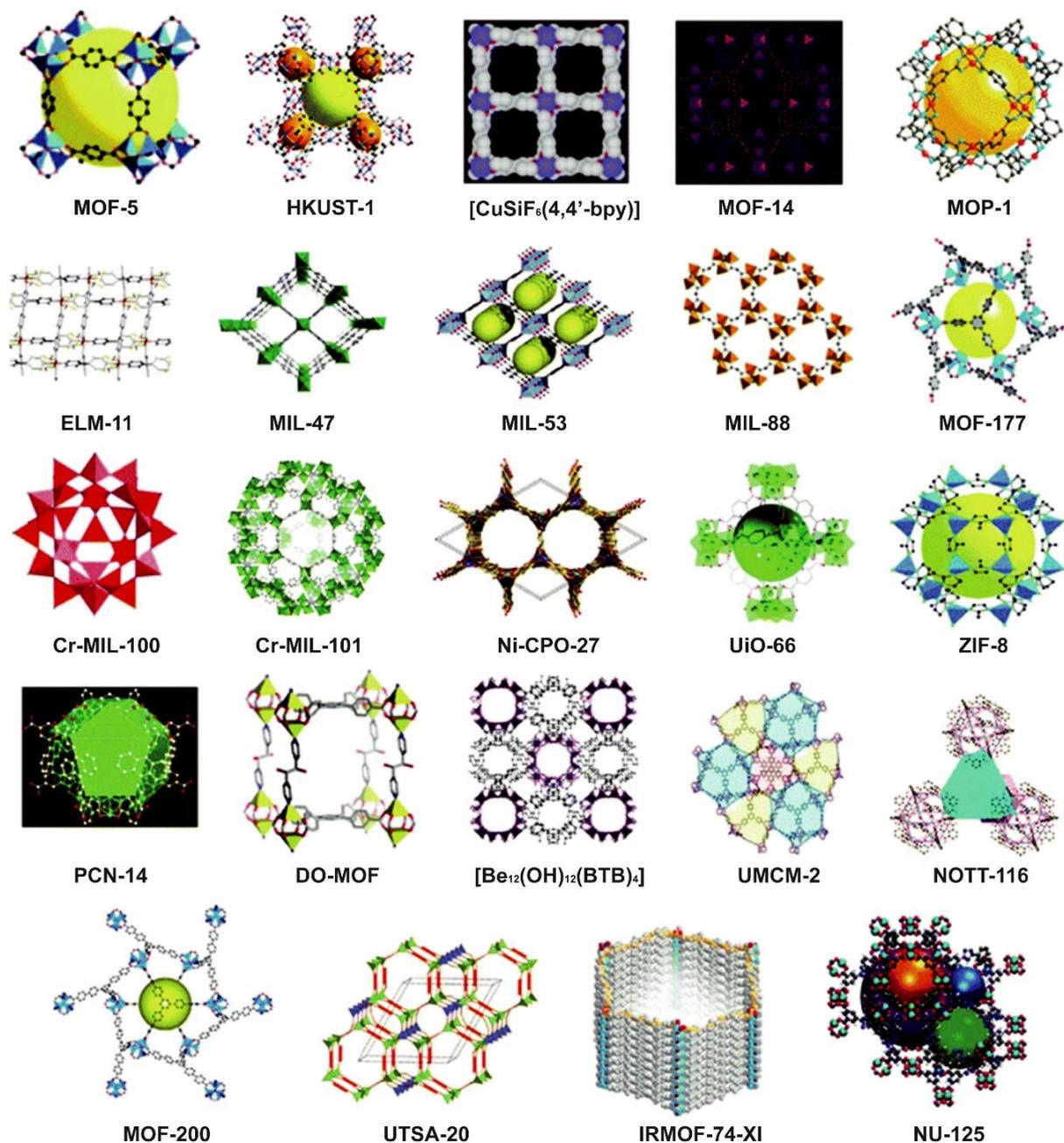
Константа протонирования 1-Аза-18К6 снижается, а константа образования комплекса $[Ni\ 1-Аза-18К6]^{2+}$ увеличивается при переходе от воды к водно-этанольным растворам. Водно-этанольные растворы, содержащие комплексы $[Ni\ 1-Аза-18К6]^{2+}$ и $[Ni\ 18К6]^{2+}$, использовали для пропитки носителей катализаторов: силикагеля и $\gamma-Al_2O_3$. Каталитические свойства проверяли в реакции жидкофазного восстановления кратной углеродной связи в молекуле диэтилового эфира малеиновой кислоты. Комплекс $[Ni\ 1-Аза-18К6]^{2+}$, гетерогенизированный на силикагеле, обладает каталитическими свойствами, значительно превосходящими в аналогичных условиях гетерогенизированные порфирилаты металлов платиновой группы. Поверхность модифицированных комплексом $[Ni\ 1-Аза-18К6]^{2+}$ катализаторов исследована методом сканирующей электронной микроскопии. Проведен анализ удельной площади поверхности и размеров пор силикагеля и $\gamma-Al_2O_3$, модифицированных и не модифицированных $[Ni\ 1-Аза-18К6]^{2+}$.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ №23-23-00526.

**MOF-DERIVED NANOCARBONS: SYNTHESIS, PROPERTIES,
AND APPLICATIONS**

B. I. Kharisov, O. V. Kharissova, Y. P. Méndez
Universidad Autónoma de Nuevo León, Monterrey, Mexico
bkhariss@hotmail.com

Metal-organic frameworks (Fig., MOFs) are multi-dimensional nanoporous structures composed of metal ions (or clusters) coordinated to rigid organic molecules (linkers).



Nanoporous structures of different MOFs. Reproduced from [1]

The choice of the metal ion and linker species completely determines the structure and functionality of the resulting MOF. Common organic linkers include bidentate carboxylics

(e.g., HOOC–COOH), tridentate carboxylates (e.g., C₉H₆O₆), 1,4-benzenedicarboxylate (BDC), and azoles (e.g., C₂H₃N₃) molecules. The great freedom with which the linkers and metal ions can be chosen and combined is reflected in the more than 20,000 MOF species that have been reported in the last two decades. Numerous MOF composites have been prepared by assembling MOFs and functional species, including graphene and carbon nanotubes [2].

At the same time, the MOFs built from metal ions and polyfunctional organic ligands have proved to be promising self-sacrificing templates and precursors for preparing various carbon-based nanomaterials, possessing high BET surface areas, abundant metal/organic species, large pore volumes, and extraordinary tunability of structures and compositions [3]. In comparison with other carbon-based catalysts, MOF-derived carbon-based nanomaterials have great advantages in terms of tailorable morphologies, hierarchical porosity, easy functionalization with other heteroatoms and metal/metal oxides, which make them highly efficient as catalysts directly or as catalyst supports for numerous important reactions.

Among most recent reviews in this area, we note MOF-derived heteroatom-doped carbon-based electrocatalysts, including non-metal (such as N, S, B, and P) and metal (such as Fe and Co) doped carbon materials [4]. In addition to the catalysis, as it will be seen below, the uses of MOF-derived carbons include other electrochemical applications, for example for batteries. In whole, heat treatment of metal–organic frameworks, resulting MOF-derived carbons, belongs to green energy applications [5]. There are a lot of opportunities in creating novel metal-containing nanocarbons due to a variety of already existing multifunctional nanoporous MOFs.

1. Silva P., Vilela S.M.F., Tome J.P.C., Almeida Paz F.A. Multifunctional metal–organic frameworks: from academia to industrial applications // *Chem. Soc. Rev.* 2015., V. 44., P. 6774 – 6803.
2. Wang H., Zhu Qi-L., Zou R., Qiang Xu. Metal-organic frameworks for energy applications // *Chem.* 2017., V. 2., P. 52 – 80.
3. Shen K., Chen X., Chen J., Li Y. Development of MOF-Derived Carbon-Based Nanomaterials for Efficient Catalysis // *ACS Catal.*, 2016, V. 6., № 9., P. 5887 – 5903.
4. Ren Q., Wang H., Lu X.-F., Tong Y.-X., Li G.-R.. Recent progress on MOF-derived heteroatom-doped carbon-based electrocatalysts for oxygen reduction reaction // *Adv. Sci.* 2017., in press.
5. Lux L., Williams K., Ma S. Heat-treatment of metal–organic frameworks for green energy applications // *CrystEngComm.* 2015., V. 17., P. 10 – 22.

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ, СВОЙСТВА МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ГИДРОКСИАПАТИТОВ И КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ИХ ОСНОВЕ**М.В. Папезжук, С.Н. Иванин, В.А. Волынкин***Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия
marina-marina322@mail.ru*

Гидроксиапатит (ГА) $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ благодаря своей высокой биосовместимости и химическому сходству с природным костным апатитом человека является наиболее широко используемым биомедицинским материалом, обладающим полным отсутствием иммуногенности, канцерогенности и медленной скоростью деградации. Материалы на основе гидроксиапатитов можно рассматривать как биоматериал, предназначенный для костной имплантации. В настоящее время наиболее актуальна разработка полимерных композитов на основе ГА, которые будут максимально схожи с естественным композитом ГА-коллаген. Предполагается, что такие материалы будут лучше интегрироваться с натуральной костной тканью. Особый интерес представляют полимеры поливинилпирролидон (ПВП) и поливиниловый спирт (ПВС), поскольку удаление полимерных каркасов на их основе из организма не требует хирургического вмешательства, т.к. они способны биоразлагаться в присутствии живых тканей и биологических жидкостей организма до нетоксичных продуктов. Кроме того, для придания антибактериальных свойств возможно совместное применение ГА с комплексными соединениями, проявляющими биологическую активность к наиболее распространенным штаммам микроорганизмов.

В докладе освещены особенности синтеза ГА состава $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ при использовании полимерных добавок, а также синтез ион-замещенных ГА в т.ч. замещенных ионами Cu^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} , с содержанием металла 0,1 моль на 1 моль ГА. С помощью методов РФА, КР-спектроскопии установлено, что замещение Са в кристаллической решетке ГА на ионы $\text{Zn}(\text{II})$ и $\text{Cu}(\text{II})$ происходит по положению Са1, о чем свидетельствует уменьшение объема элементарной кристаллической решетки, в то время как ионы $\text{Fe}(\text{III})$, компенсируя избыточный заряд, занимают положение Са2. Получены значения растворимости образцов гидроксиапатитов, элементный состав поверхностного слоя и кинетические кривые скорости формирования КФС на поверхности в растворе SBF. FeГА показал более высокие значения растворимости в физиологическом растворе по сравнению с другими синтезированными образцами ГА. При выдерживании гидроксиапатитов в растворе SBF уже на 7 сутки происходит образование кальцийфосфатного слоя на поверхности всех образцов ГА.

Методом электроформования получены волокнистые композитные материалы с включением ГА и комплексного соединения моно-6-S-меркаптотонитиноила- β -ЦД с Cu^{2+} . Материалы на основе ион-замещенных ГА и комплексного соединения моно-6-S-меркаптотонитиноила- β -ЦД с Cu^{2+} в композиции с ГА можно рассматривать как биоматериалы, предназначенные для костной имплантации и обладающие локальным антибактериальным эффектом.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и образования РФ (проект государственного задания FZEN-2023-0006).

1. Papezhuk M.V., Ivanin S.N., Yakupov R.P., Buz'ko V.Y., Sukhno I.V., Gneush A.N., Petriev I.S. Obtaining polyvinylpyrrolidone fibers using the electroforming method with the inclusion of microcrystalline high-temperature phosphates // International Journal of Molecular Sciences. 2024., V. 25., № 4., 2298.

ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОВОЛОКОН МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОФОРМОВАНИЯ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Р.П. Якупов^{1,2}, В.Ю. Бузько^{1,2,3}, И.В. Яблонский^{1,3}, Ю.Е. Герасименко¹

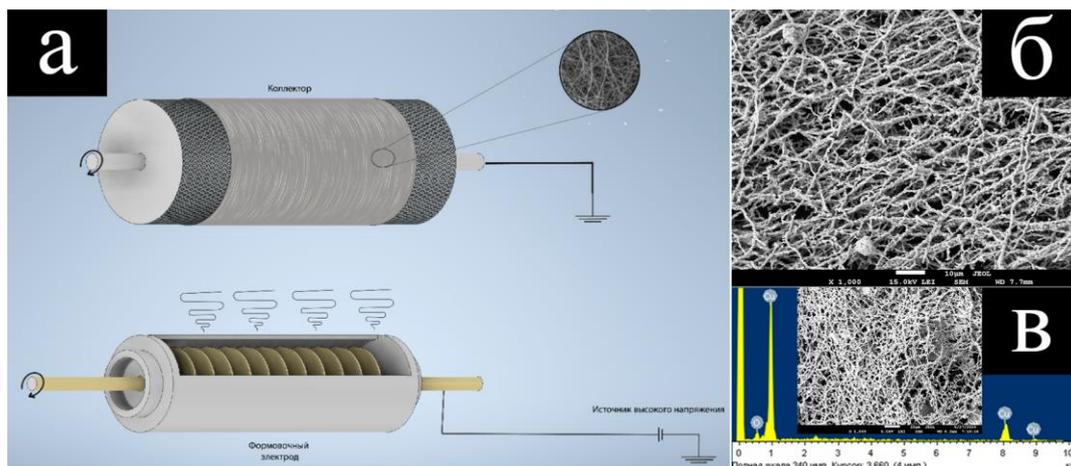
¹Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия

²Кубанский государственный аграрный университет, г. Краснодар, Россия

³Кубанский государственный технологический университет, г. Краснодар Россия
yakupov@nano-fiber.ru

Интерес к разработке наноразмерных неорганических материалов растет из-за их широкого применения в медицине, энергетике, катализе и наноэлектронике. Исследователи стремятся создать инновационные наноматериалы с особыми свойствами, особенно волокнистой структуры [1]. Метод электроформования (ЭФ) становится все более популярным как дешевый и масштабируемый способ получения таких материалов, что подтверждается ростом научных публикаций по этой теме [2].

В рамках данной работы было сконструировано устройство для безыгольного ЭФ. Структура технологического ядра приведена на рисунке **а**. Методом ЭФ были получены прекурсорные волокна из водного раствора поливинилового спирта в воде с добавлением нитрата меди(II). Полученные волокна сушились и в последствии отжигались в муфельной печи при температуре 500 °С. Микрофотография полученных волокон оксида меди представлены на рисунке **б**. Полученные волокна оксида меди восстанавливались в токе водорода при нагревании с образованием медных волокон. На рисунке **в** представлены микрофотографии медных волокон и результаты энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, которые демонстрируют образование волокон металлической природы.



Структура технологического ядра ЭФ-устройства (а), микрофотография волокон оксида меди (б), результаты энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (в)

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и образования РФ (проект государственного задания FZEN-2023–0006).

1. Long, Y.Z. Electrospinning / Y. Z. Long, X. Yan, X. X. Wang, [и др.] // Nanofibers 1st Edition. – Amsterdam: Elsevier, 2018., P. 21–52.

2. Asmatulu, R. Historical Background of the Electrospinning Process. In Synthesis and Applications of Electrospun Nanofibers / R. Asmatulu, W. S. Khan // Nanofibers 1st Edition. – Amsterdam: Elsevier, 2018., P. 17–39.

**ИЗУЧЕНИЕ КЛАСТЕРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ $\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}$ В РЕАКЦИИ
ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА**

Б.С. Ахмадеев^{1,2}, М.Н. Хризанфоров^{1,2}, К.А. Брылев³, Р.Р. Заиров^{1,2}

¹Казанский (Приволжский) федеральный университет, Химический институт
им. А.М. Бутлерова, г. Казань, Россия

²Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова - обособленное
структурное подразделение «Федеральный исследовательский центр «Казанский
научный центр РАН», г. Казань, Россия

³Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, г. Новосибирск, Россия
bulat_ahmadeev@mail.ru

В начале 21 века наблюдается бурный интерес к катализаторам для расщепления воды без использования платиноидов. В качестве альтернативы используют комплексные соединения d-металлов. При этом в тени неоправданно долго оставались кластерные соединения.

В данной работе представлено электрохимическое изучение гексарениевых кластеров в качестве катализаторов для расщепления воды (HER). Показано, что необходимо протонирование апикальных ОН-лигандов кластера для проявления их каталитических свойств. Предложена методика для получения монодисперсных наночастиц состава $\{[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^0 + [\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}\}$. На их основе был получен композитный электрод, обеспечивающий плотность тока 10 мА/см² при перенапряжении 90 мВ (RHE). Угол наклона Тафеля составил 102 мВ⁻¹ для реакции HER. Модельные расчеты параметров на основе DFT также подтвердили экспериментальные результаты.

Таким образом был раскрыт потенциал использования кластерных соединения в реакциях расщепления молекул воды для получения водорода.

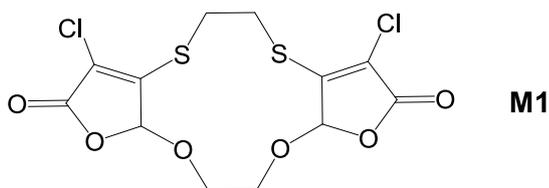
Работа выполнена при финансовой поддержке Программы стратегического академического лидерства Казанского федерального университета (ПРИОРИТЕТ-2030)

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ИОНОВ НИКЕЛЯ(II) И Ag(I) С ТИАКРАУН-ЭФИРОМ, МОДИФИЦИРОВАННЫМ ФРАГМЕНТАМИ 2(5H)-ФУРАНОНА

Т.Р. Усачева¹, Н.Н. Куранова¹, О.В. Крюкова¹, Э.С. Раббаниева², А.Р. Курбангалиева²¹Ивановский государственный химико-технологический университет,
г. Иваново, Россия²Казанский федеральный университет, г. Казань, Россия
oxt@isuct.ru

Исследование реакций комплексообразования в водно-органических смесях является необходимой базой для создания научных принципов использования растворителя для управления процессами в жидкой фазе. Разработка новых химических технологий на основе комплексов краун-эфиров с ионами *d*-металлов в водно-органических растворителях перспективна благодаря уникальным свойствам краун-эфиров селективно связывать ионы металлов, включая их во внутреннюю полость своей кольцевидной молекулы. Модификация структур краун-эфиров представляет как научный, так и практический интерес.

В данной работе исследована реакционная способность тиакраун-эфира (M1), модифицированного фрагментами пятичленного кислородсодержащего гетероцикла ряда 2(5H)-фуранона (см. рисунок), по отношению к ионам никеля(II) и серебра(I) в этаноле (94%). Исследование проведено методами УФ-спектрофотометрии и изотермической калориметрии титрования. Спектрофотометрические эксперименты были выполнены на УФ-спектрофотометре Shimadzu–UV 1800. Термохимические эксперименты выполнены на калориметре ТАМ III в комплектации с модулем титрования и реакционной ячейкой объемом 20 мл.



Установлено, что при используемых концентрационных условиях проведения экспериментов, ограниченных низкой растворимостью M1 в этаноле, в растворе образуются комплексы состава 1:1 с катионами никеля(II) и серебра(I). Спектрофотометрическим методом оценена устойчивость комплексов: $\lg K([\text{Ni M1}]^{2+}) = 3,44 \pm 0,35$ и $\lg K([\text{Ag M1}]^+) = 3,73 \pm 0,24$. Методом изотермической калориметрии титрования получены термодинамические параметры комплексообразования Ag^+ с краун-эфиром M1: $K = 1,5 \cdot 10^3 \pm 9,2 \cdot 10^2 \text{ M}^{-1}$, $\lg K = 3,2 \pm 0,3$, $\Delta H = -7,3 \pm 1,6 \text{ кДж/моль}$, $\Delta S = 36,34 \text{ Дж/К моль}$, $\Delta G = -18,2 \text{ кДж/моль}$. Константы устойчивости комплекса M1 с ионами серебра(I), полученные разными методами, согласуются в пределах расчетной погрешности. Таким образом, в данных условиях проведения экспериментов не выявлено значительной селективности M1 по отношению к ионам Ni(II) и Ag(I), несмотря на различия в диаметрах ионов-комплексообразователей и их зарядов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ №23-23-00526.

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАТЕЛЯ НА СВОЙСТВА НАНОРАЗМЕРНЫХ ФЕРРИТОВ ПРИ ПИРОХИМИЧЕСКИХ СИНТЕЗАХ

В.Ю. Бузько, Р.П. Якунов, С.Н. Иванин

Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия

Buzkonmr@mail.ru

Пирохимические золь-гель методы широко применяются для синтеза образцов наноразмерных ферритов с различными функциональными свойствами. Тем не менее, в литературе нет основополагающих указаний о влиянии структуры гелеобразующего комплексообразователя на электронные, фотокаталитические и магнитные свойства получаемых пирохимическими золь-гель методами наноразмерных ферритов.

Нами были изучены особенности пирохимического золь-гель синтеза нанопорошков шпинельных ферритов никель-цинкового семейства $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ в диапазоне от цинкового до никелевого ферритов. Синтезы осуществляли золь-гель методом с использованием нитратов металлов и уксусной, аминуксусной, лимонной кислот. Установлено, что при использовании лимонной кислоты образуются структурированные высокоплотные металлокомплексные гели, которые разлагаются выше $450 - 480$ °С с небольшим экзотермическим эффектом. Это способствует образованию нанопорошков низкопористых среднемагнитных ферритов со средним размером зерен от 30 до 70 нм в зависимости от соотношения металл/комплексообразователь. Уксусная кислота в качестве комплексообразователя дает структурированные гели при термолиз которых выше $250 - 280$ °С образуются наноразмерные низкопористые высокомагнитные ферриты со средним размером зерен от 40 до 70 нм. Аминуксусная кислота приводит к сильному снижению температуры термолиза металлокомплексного глицинатного геля до $170 - 180$ °С, что позволяет получать образцы порошков ультравысокопористых слабомагнитных ферритов со средним размером зерен от 15 до 30 нм.

Таблица

Влияние комплексообразователя на свойства наноразмерных ферритов

Комплексообразователь	Фотокаталитические свойства	Магнитные свойства
Лимонная кислота	++	+
Уксусная кислота	+	++
Аминуксусная кислота	+	-

Обнаружено, что использование уксусной кислоты при пирохимическом золь-гель синтезе приводит к получению нанопорошков $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ ферритов с наибольшей шириной запрещенной зоны на $0,2 - 0,5$ эВ по сравнению с лимонной и аминуксусной кислотой. Однако практические эксперименты показывают, нанопорошки ферритов полученных при использовании уксусной кислоты обладают плохой диспергируемостью в воде при фотокаталитических экспериментах.

Полученные результаты показали, что лимонная кислота из рассмотренных кислот является наиболее подходящей в качестве гелеобразующего комплексообразователя для получения порошков фотокаталитических наноразмерных никель-цинковых ферритов с хорошими свойствами для осуществления магнитной сепарации.

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ ИОНОВ Tb³⁺ В СУБФАЗЕ НА ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК ЛЕНГМЮРА-БЛОДЖЕТТ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ТЕРБИЯ С 4-АЦИЛПИРАЗОЛ-5-ОНОМ

М.Е. Соколов, Ю.М. Девтерова

*Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия
sokolovme@mail.ru*

Пленки Ленгмюра-Блоджетт на основе комплексных соединений амфифильных β -дикетонов с ионами лантаноидов обладают уникальными фотофизическими свойствами и могут найти широкое применение. Ранее нами были получены десятислойные пленки Ленгмюра-Блоджетт (ПЛБ) на основе некоторых комплексных соединений (КС) тербия с 3-метил-1-фенил-4-стеароилпиразол-5-оном (НЛ) и изучены их люминесцентные свойства [1]. Однако полученные образцы не обладали достаточно высокими люминесцентными характеристиками. Было предположено, что при отсутствии в водной среде ионов комплексообразователя (Tb³⁺) смещает равновесие комплексообразования на границе раздела фаз (водная среда/пленка Ленгмюра (ПЛ) на основе КС) в сторону разрушения КС. В результате на подложку переносится ПЛБ частично состоящая из разрушенного КС и свободного лиганда.

На примере КС TbL₃·bipy (где bipy – 2,2'-бипиридин) изучено влияние иона Tb³⁺ путем изменения его концентрации в субфазе на изотермы сжатия ПЛ данного КС. Обнаружено, что даже при низких концентрациях Tb³⁺ ($C(\text{Tb}^{3+}) = 10^{-7}$ М) величина площади, приходящаяся на молекулу в монослое (A_0), лежит значительно выше значений, полученных для монослоя на водной субфазе не содержащей ионы Tb³⁺. Максимальное значение $A_0 \approx 120 \text{ \AA}^2/\text{мол}$ достигается при $C(\text{Tb}^{3+}) = 10^{-5}$ М и при дальнейшем увеличении концентрации Tb³⁺ практически не меняется.

Анализ ИК-спектров и спектров люминесценции ПЛБ полученных при варьировании концентрации Tb³⁺ в субфазе свидетельствует о протекании процесса частичной диссоциации КС при концентрациях $C(\text{Tb}^{3+}) < 10^{-5}$ М с отщеплением молекулы 2,2'-бипиридина, что приводит к значительному уменьшению интенсивности их люминесценции. Концентрация $C(\text{Tb}^{3+}) \geq 10^{-5}$ М в субфазе обеспечивает наибольшее содержание в монослое непродиссоциировавшего КС и возрастание его пленкообразующих свойств. Так как интенсивность люминесценции десятислойных ПЛБ полученных при $C(\text{Tb}^{3+}) = 5 \cdot 10^{-4}$ М в 2 раза выше, чем для ПЛБ полученных на субфазах не содержащих Tb³⁺ следует, что для получения высоко люминесцентных тонкопленочных материалов на основе КС методом Ленгмюра-Блоджетт обязательным условием является присутствие иона комплексообразователя в составе субфазы [2].

Работа выполнена в рамках проекта государственного задания FZEN-2023-0006 от 13.01.2023 г. Минобрнауки России.

1. Shulgin V., Pevzner N., Gusev A. et al. Tb(III) complexes with 1-phenyl-3-methyl-4-stearoyl-pyrazol-5-one as a materials for luminescence Langmuir-Blodgett films // Journal of Coordination Chemistry. 2018., V. 71., № 24., P. 4228 – 4236.

2. Devterova J., Kirillov K., Nikolaev A. et al. Features of the preparation and luminescence of Langmuir-Blodgett films based on the Tb(III) complex with 3-methyl-1-phenyl-4-stearoylpyrazol-5-one and 2,2'-bipyridine // Materials. 2022., V. 15., № 3., P. 1127–1138.

**СВЕТОТРАНСФОРМИРУЮЩИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ СОЕДИНЕНИЙ
ЛАНТАНОИДОВ В ФОТОВОЛЬТАИКЕ***М.Е. Соколов, А.А. Николаев, А.А. Панченко**Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия
sokolovme@mail.ru*

Солнечные батареи (СБ) являются основным источником энергии для разнообразных мобильных и автоматизированных систем и комплексов, требующих постоянного автономного электропитания. Развитие функциональных возможностей подобных устройств в настоящее время ограничивается выходной мощностью солнечных панелей, которая с рядом ограничений может регулироваться ее площадью. Однако ее увеличение во многих случаях приводит к уменьшению полезной нагрузки эксплуатируемых аппаратов, а в случае космических аппаратов на стоимость и возможность вывода их на орбиту. В связи с этим в настоящее время активно ведутся исследования по повышению эффективности фотопреобразователя используемых полупроводниковых солнечных элементов (СЭ).

Современные СЭ используют для генерации электрической энергии узкий диапазон электромагнитного излучения (от 400 до 600 нм), составляющий около 30% всего оптического спектрального диапазона. Использование энергии УФ и ИК областей ограничивается спектральным несоответствием полупроводников. При условии невозможности дальнейшего увеличения ширины запрещенной зоны полупроводника, расширение рабочего спектрального диапазона СЭ возможно путем использования в структуре СБ светотрансформирующих материалов. Они должны обеспечивать эффективное поглощение энергии неиспользуемого СЭ электромагнитного излучения и переизлучать ее по механизмам восходящего (upper-conversion), нисходящего (down-conversion) или понижающего (down-shifting) светопреобразования, в рабочий спектральный диапазон СЭ. При этом предполагается, что с передней стороны СЭ располагается некий конверсионный или светопреобразующий элемент. Независимо от механизма светотрансформации удобной основой для подобных материалов являются соединения некоторых ионов лантаноидов.

В настоящей работе нами было изучено влияние ионов тербия(III) и европия(III), введенных в структурные элементы (клеевая основа и защитное стекло) СБ на основные электрофизические характеристики (ток короткого замыкания, напряжение холостого хода и мощность) СЭ. Обнаружено, что использование высокоэффективных люминофоров на основе комплексных соединений тербия(III) и европия(III) в ряде случаев приводит к увеличению эффективности фотопреобразования СЭ за счет понижающей светотрансформации. Однако данный эффект нивелируется при их использовании в структуре СБ под ее защитным стеклом. Непосредственная модификация защитного стекла данными ионами лантаноидов обеспечивает повышение эффективности фотопреобразования СЭ, что делает подобные люминесцентные стекла перспективным для использования в составе СЭ с целью повышения эффективности их фотопреобразования.

Работа выполнена в рамках проекта государственного задания FZEN-2023-0006 от 13.01.2023 г. Минобрнауки России.

1. Panyushkin V., Nikolaev A., Sklyarov D. et al. Light Conversion Properties of Thin Films Based on Terbium(III) 2-Phenylxybenzoate // Journal of Applied Spectroscopy. 2019., V. 86., № 5., P. 908 – 911., DOI: 10.1007/s10812-019-00914-1.

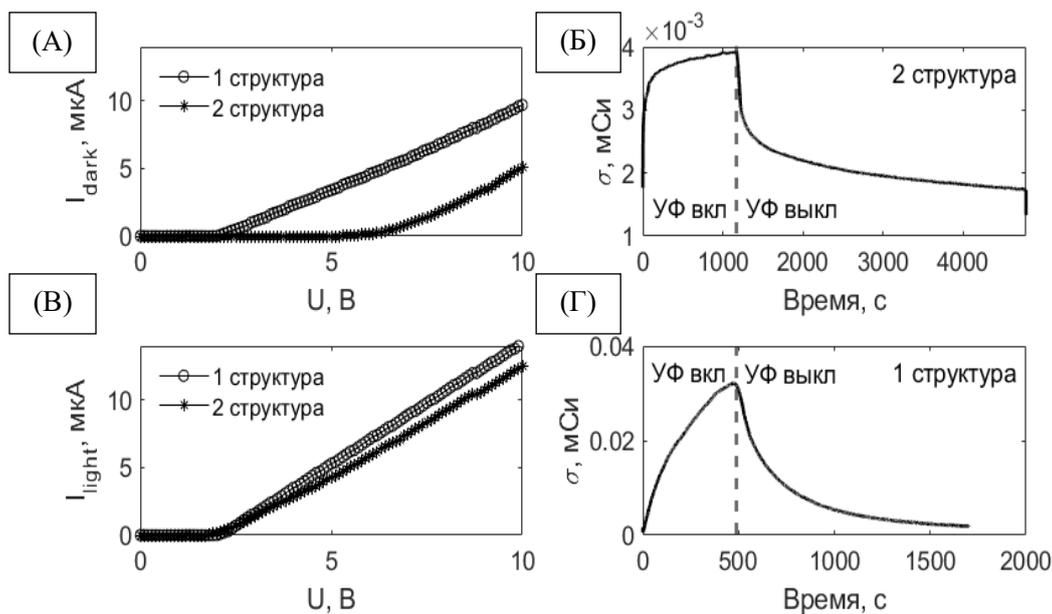
ПОЛУЧЕНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ТОНКИХ ПЛЕНОК ОКСИДА ЦИНКА

М.Е. Соколов, А.С. Зурбян, А.К. Михайлов, А.А. Панченко
 Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия
 sokolovme@mail.ru

Известно [1], что на время отклика и время релаксации сенсоров с чувствительным покрытием на основе ZnO влияет адсорбированный и абсорбированный кислород, при этом их соотношение влияет на время отклика и релаксации сенсорного устройства, а также к увеличению чувствительности к внешнему УФ-излучению.

В настоящей работе получение наноструктур ZnO осуществлялось методом магнетронного распыления цинковой мишени в $Ar + O_2$ плазме с концентрацией кислорода 0,9, 16 и 20% соответственно. После магнетронного распыления образцы подвергались термоокислительному отжигу при температуре 500 °C в течении 6 ч. Получаемые пленки оксида цинка реализуются в структуре типа вюртцит. При этом в случае распыления в кислородной плазме получают ориентированные в направлении (0002) наноструктуры, в то время как пленки, полученные путем термоокислительного отжига, имеют произвольную ориентацию относительно плоскости подложки.

Представленные на рисунке ВАХ и время отклика и релаксации чувствительных покрытий на основе полученных пленок ZnO показывают, что ориентированные пленки (2 структура) ZnO имеют более низкий темновой ток, а также более быстрое время отклика и время релаксации по сравнению с пористыми структурами, однако пористые структуры (1 структура) имеют больший световой ток.



ВАХ (А, В) и время отклика и релаксации (Б, Д) полученных структур

Работа выполнена в рамках проекта государственного задания FZEN-2023-0006 от 13.01.2023 г. Минобрнауки России.

1. Kushwaha A., Aslam M. Defect induced high photocurrent in solution grown vertically aligned ZnO nanowire array films // Journal of Applied Physics. 2012., V. 112., № 5., P. 054316.

**ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА СТРУКТУРУ
МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ КАРКАСОВ НА ОСНОВЕ β -ЦИКЛОДЕКСТРИНА***Е.П. Цыганок, В.А. Волынкин**Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия
vva@chem.kubsu.ru*

Металлоорганические каркасы представляют собой пористые материалы с высокой площадью поверхности, состоящие из органических молекул – линкеров, которые связывают вторичные структурные единицы. Выбирая исходные молекулярные строительные блоки, можно контролировать архитектуру и свойства металлоорганических каркасов, что открывает новые возможности получения материалов с заданными физико-химическими свойствами. Это могут быть молекулы различного строения, в том числе макроциклы, например, циклодекстрины, кукурбитурилы, каликсарены, пилларарены, порфирины.

Первый металлоорганический каркас на основе γ -циклодекстрина и ионов K^+ был синтезирован сравнительно недавно. С этого момента интерес к металлоорганическим каркасам на основе циклодекстринов неустанно растет, так как для синтеза используются экологически чистые, биосовместимые и недорогие материалы, а сам процесс синтеза относительно прост. Высокая площадь поверхности данных соединений делает их эффективными носителями биологически активных веществ и лекарственных препаратов.

В рамках данной работы были синтезированы металлоорганические каркасы на основе β -циклодекстрина и ионов калия методом паровой диффузии с использованием в качестве антирастворителей этанола и ацетона. Полученные вещества представляют собой белые мелкокристаллические порошки. Выход продукта, синтезированного с использованием в качестве антирастворителя ацетона (MOF-A), составил 89,4%, в случае этанола (MOF-E) – 45,4%.

Синтезированные вещества исследованы с помощью методов рентгенофазового анализа, ИК-спектроскопии и термического анализа. Дифрактограммы синтезированных веществ в целом согласуются с имеющимися литературными данными [1], что подтверждает образование металлоорганических каркасов. В то же время, степень кристалличности для MOF-A существенно выше.

Согласно данным ИК-спектроскопии образование MOF не приводит к существенным изменениям в спектрах. Смещение максимума поглощения валентных колебаний связи O-H в первичных и вторичных гидроксильных группах каркаса циклодекстрина на 21 см^{-1} с 3294 см^{-1} до 3315 см^{-1} в случае MOF-A и на 37 см^{-1} с 3294 см^{-1} до 3331 см^{-1} в случае MOF-E. указывают на то, что группы -OH принимают участие в образовании металлоорганического каркаса

Также была исследована термическая стабильность полученных MOF-A и MOF-E. Аналогично β -циклодекстрину они разрушаются в несколько этапов, но имеют меньшую термическую стабильность.

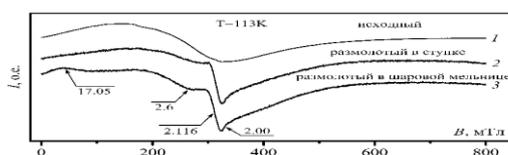
1. Volkova T., Surov A., Terekhova I. Metal-organic frameworks based on β -cyclodextrin: design and selective entrapment of non-steroidal anti-inflammatory drugs // Journal of Materials Science. 2020., V. 55., P. 13193 – 13205.

КОМПЛЕКСНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ И СВОЙСТВ ОКСИДОВ МЕДИ, ПОЛУЧЕННЫХ В ПЛАЗМЕ ИМПУЛЬСНОГО ВЫСОКОВОЛЬТНОГО РАЗРЯДА

*В.Г. Курявый, М.С. Васильева, Г.А. Зверев, А.М. Зиатдинов, И.А. Ткаченко,
Д.П. Опра, Д.О. Пикалов, Н.С. Саенко*

*Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток, Россия
kvg@ich.dvo.ru*

Известно, что вещества, полученные в плазме, могут приобретать новые свойства по сравнению со свойствами аналогичных веществ, полученными другими методами. Это связано с тем, что образующиеся в плазме кристаллические структуры могут находиться в метастабильном состоянии, включать дефектные узлы и обладать, вследствие этого, полезной для практики повышенной химической активностью и реакционной способностью. Аналогичные эффекты могут проявляться при интенсивном перемалывании образцов. В данной работе, в плазме импульсного высоковольтного разряда нами получена закись меди Cu_2O с примесью окиси меди CuO . Полученные образцы подвергались механической и термической обработке. Для всех образцов изучались бактерицидные, фотокаталитические и магнитные свойства, которые сравнивались с аналогичными свойствами коммерческого Cu_2O и проявили, по сравнению с ним, ряд улучшенных либо новых характеристик. С целью определения возможных причин такого улучшения и возникновения новых свойств были проведены изучение физического строения, химического состава и состояния дефектов всех образцов. Применялись методы РФА, ЭСМ, оптической спектроскопии, КР- и ИК-спектроскопии, ЭПР, СКВИД. Выявлены особенности образцов полученных различными способами. Выяснено, что наиболее улучшенными свойствами и необычными магнитными характеристиками обладают образцы, полученные перемалыванием в шаровой мельнице в атмосфере Ar образцов, синтезированных в плазме. ЭСМ указывает на наличие в них областей, содержащих наночастицы размерами от нескольких сотен до 10 нм. Спектроскопия ЭПР указывает на более широкое распределение параметров кристаллических полей в различных местах нахождения дефектов (ионов Cu^{2+}) (см. рисунок). Оптическая спектроскопия показывает больший диапазон оптической активности образцов. Полученные данные позволяют сделать вывод о влиянии морфологического строения образцов оксидов меди и связанным с ним расположением дефектов на улучшение бактерицидных и фотокаталитических свойств образцов и приобретение новых магнитных свойств. Новые магнитные состояния, возникающие при различных температурах, формируются на поверхностях наночастиц, имеющих различные размеры. Оптический диапазон фотокаталитических свойств образцов, возможно, расширяют эффекты, проявляющиеся в местах локализации дефектов содержащих ионы Cu^{2+} . Бактерицидные свойства более активны в образцах, содержащих большее число различных дефектов.



Работа выполнена в рамках госзадания ИХ ДВО РАН, тема № 0205-2022-0003.

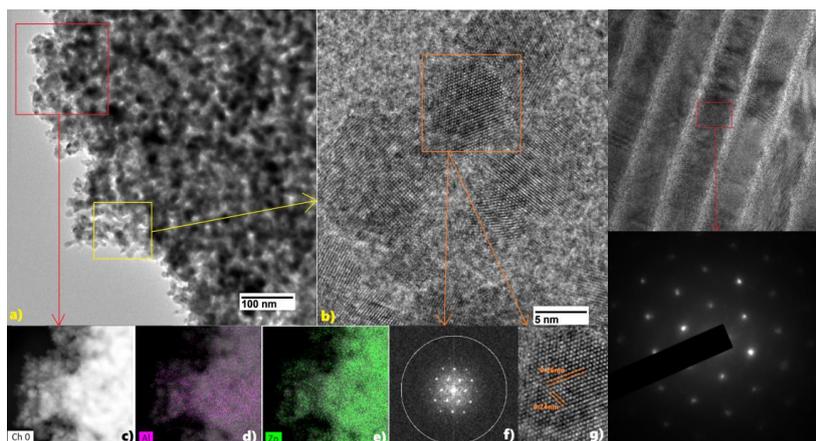
ОСОБЕННОСТИ ИССЛЕДОВАНИЯ СУПРА- И НАНОСИСТЕМ МЕТОДОМ ПРОСВЕЧИВАЮЩЕЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ

И.В. Панков

*Южный федеральный университет, г. Ростов-на-Дону, Россия
ipankov@sfedu.ru*

Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) – это аналитический метод, используемый для визуализации мельчайших структур материи. В отличие от оптических микроскопов, использующих видимый свет, ПЭМ может выявить мельчайшие детали на атомном уровне, позволяя увеличить различные объекты до 50 миллионов раз. Это осуществимо благодаря способности электронов иметь значительно более короткую длину волны, нежели видимый свет, при ускорении в сильном электромагнитном поле, что увеличивает разрешение микроскопа на несколько порядков.

Увеличение до масштабов атома позволяет ученым увидеть фундаментальные строительные блоки различных супра- и наноразмерных материалов, таких как наночастицы, тонкие пленки, порошки, а также координационные соединения. Сфокусированный электронный пучок также можно использовать для манипулирования материалами *in situ*, что позволяет нам изучать и открывать новые «нанотехнологии» и явления. Потенциальный уровень детализации в этом масштабе позволяет понять взаимосвязь между структурой, свойствами и характеристиками, материалов, что дает ученым возможность разрабатывать наноматериалы по принципу «снизу вверх». Цель данной работы – продемонстрировать возможности ПЭМ (и различных родственных методов) в исследовании широкого спектра материалов, таких как: каталитические материалы, мембраны, пленки и нанокристаллы.



Все представленные результаты получены с использованием универсального просвечивающего электронного микроскопа JEOL JEM-F200 (Япония), расположенного в Центре коллективного пользования «Высокоразрешенная электронная микроскопия» Южного федерального университета (г. Ростов-на-Дону).

1. A. T. Kozakov et al Investigation of nanostructural and electronic properties of silicides intermetallic in Mo/Si interfaces of periodic multilayers and bilayer structures // Bull Mater Sci. 2023., V. 46., P. 21.
2. Victor V. Petrov et al Polycrystalline Transparent Al-Doped ZnO Thin Films for Photosensitivity and Optoelectronic Applications // Nanomaterials. 2023., V. 13., P. 2348.

СПЕКТРАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ КОМПЛЕКСА БРОМФЕНАЦИЛЬНОГО ПРОИЗВОДНОГО АЛИЗАРИНА С β -ЦИКЛОДЕКСТРИНОМ

Т.В. Харламова, А.В. Габдракипов, Ю.А. Шаповалов

*Институт химических наук им. А.Б. Бектурова, г. Алматы, Казахстан
kharlamovatv@mail.ru*

Циклодекстрины (ЦД) привлекли внимание ученых в качестве универсальных носителей для доставки биологически активных соединений в различных областях, включая медицину, продукты питания, косметику. Структурные особенности делают их идеальными кандидатами для инкапсуляции и солюбилизации гидрофобных и малорастворимых соединений [1], что использовано нами в работе для получения комплекса производного ализарина. В качестве молекулы-«гостя» использовано химически модифицированное производное ализарина содержащее бромфенацильный заместитель в β -положении. В качестве подходов к получению его комплекса с β -циклодекстрином (β -ЦД) были использованы различные методы (метод соиспарения, метод сорастирания физической смеси, сорастирания с добавлением растворителей) [2] при молярном соотношении компонентов 1:1. Для анализа продукта комплексообразования были записаны ИК-спектры β -ЦД, физической смеси β -ЦД и исходного монобромфенацильного производного ализарина, а также полученного комплекса. Наиболее характеристичными

в ИК-спектрах антрахинонов являются валентные колебания С=О групп, которые для производного ализарина проявляются в виде 3 полос: при 1702 см^{-1} наблюдается полоса С=О бромфенацильного заместителя, а при 1658 и 1636 см^{-1} - карбонильные группы антрахиноновой системы. Анализ интенсивности и смещения полос валентных колебаний С=О групп в спектрах использовался в качестве маркера для оценки образования комплекса. Установление комплексообразования методом ЯМР основано на анализе различий в значении химических сдвигов различных ядер «гостя» и «хозяина» в индивидуальной и связанной форме [3]. По данным спектра ЯМР ^1H , который записывали в DMSO-d_6 , включение производного антрахинона в полость циклодекстрина приводит к изменениям химических сдвигов протонов β -ЦД, которые направлены во внутреннюю гидрофобную полость β -ЦД. Для спектра ЯМР ^1H β -ЦД характерно наличие шести групп сигналов, которые при комплексообразовании притерпевают небольшое смещение в область слабого поля. Наиболее выражено это смещение для ядер H-3 и H-5 ($\Delta\delta$ до 0,12 м.д.), которые расположены внутри сферы β -ЦД.

Работа выполнена по программе ПЦФ по теме: «Синтез и создание технологий удобрений, композиций, препаратов и материалов многофункционального действия для применения на пустынных и деградированных землях» ИРН: BR21882220.

1. Christaki S., Spanidi E., Panagiotidou E., Athanasopoulou S., Kyriakoudi A., Mourtzinou I., Gardikis K. Cyclodextrins for the delivery of bioactive compounds from natural sources: medicinal, food and cosmetics applications. *pharmaceuticals* (Basel). 2023., V. 16., № 9., P. 1274. doi: 10.3390/ph16091274.
2. Cid-Samamed A., Rakmai J., Mejuto J.C., Simal-Gandara J., Astray G. Cyclodextrins inclusion complex: Preparation methods, analytical techniques and food industry applications. *Food Chem.* 2022., V/ 384., P. 132467. doi: 10.1016/j.foodchem. 2022.132467.
3. Haouas M., Falaise C., Leclerc N., Floquet S., Cadot E. NMR spectroscopy to study cyclodextrin-based host-guest assemblies with polynuclear clusters. *Dalton Trans.* 2023., V. 52., № 38., P. 13467 – 13481. doi: 10.1039/d3dt02367b.

СИНТЕЗ И ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КВАНТОВЫХ ТОЧЕК СЕРЫ ИЗ ТИОСУЛЬФАТА НАТРИЯ В РАСТВОРЕ ПОЛИЭТИЛЕНИМИНА

**З.Р. Зарафутдинова, Э.Т. Гайфуллина, Р.М. Гатауллина, А.Б. Зиятдинова,
Ю.И. Журавлева, Р.Р. Амиров**

*Казанский федеральный университет, г. Казань, Россия
zarema.lion@yandex.ru*

В последнее время все больший интерес вызывают фотолюминесцентные материалы на основе квантовых точек (КТ). Особую привлекательность имеют КТ, не содержащие ионы тяжелых металлов (heavy-metal-free QDs). Среди последних особое место занимают квантовые точки серы (КТС), которые отличаются хорошей растворимостью в воде, устойчивой фотоэмиссией и биосовместимостью. Ярко выраженные антибактериальные и противогрибковые свойства серы открывают возможности использования КТС, в том числе, в тераностике.

Основным способом получения КТС является длительный нагрев серы в щелочной среде в присутствии полиэтиленгликоля в качестве стабилизирующего агента. Главным недостатком данного метода является долгое время синтеза (до 125 ч). В связи с этим разработка новых методик получения КТС является актуальной задачей.

В данной работе впервые представлен способ получения КТС из тиосульфата натрия в качестве реагента и полиэтиленimina (ПЭИ) в качестве стабилизатора. ПЭИ – полиэлектролит с положительно-заряженными группами, формирующий в водных растворах супрамолекулярные ансамбли с разными областями полярности, которые могут выступать «нанореакторами» для синтеза наночастиц методом «снизу-вверх» («bottom-up»). Таким образом, создаются условия для более эффективного перераспределения наночастиц серы в растворе с последующим формированием КТ. До настоящего исследования работ по использованию ПЭИ в качестве стабилизатора КТС не найдено.

Использование тиосульфата натрия в качестве исходного реагента (по сравнению с простым веществом – серой) подразумевает получение серы *in situ* по реакции:



В качестве кислот были опробованы щавелевая и серная кислоты. Предварительными экспериментами было установлено, что в случае щавелевой кислоты образуются наночастицы серы меньшего размера (по данным метода динамического рассеяния света). Поэтому для получения КТС использовали в качестве реагента $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$.

В ходе работы были подобраны условия для синтеза КТС за 2 часа с появлением широкой полосы фотоэмиссии при 450-500 нм (длина волны возбуждения $\lambda = 360$ нм). Показано, что обработка пероксидом водорода приводит к дополнительному десятикратному усилению фотоэмиссии.

Полученные КТС были исследованы в отношении взаимодействия с ионами меди(II). Оказалось, что добавка ионов металла приводит к тушению фотолюминесценции. Таким образом, полученные составы КТС можно использовать для обнаружения следовых количеств ионов меди(II).

Фотолюминесценцию полученных образцов фиксировали в кварцевых кюветах на спектрофлуориметре Fluorolog-QM и люминесцентном спектрометре LS 55 PerkinElmer Inc.

Работа выполнена за счет средств Программы стратегического академического лидерства Казанского (Приволжского) федерального университета («Приоритет-2030»).

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ И МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА ГЕТЕРОЛИГАНДНОГО КОМПЛЕКСНОГО СОЕДИНЕНИЯ Ni(II)

С.С. Муродов^{1,2}, К.Т. Сиддикова^{1,3}, З.Ч. Кадирова^{1,2}, Ш.Ш. Даминова^{1,2}

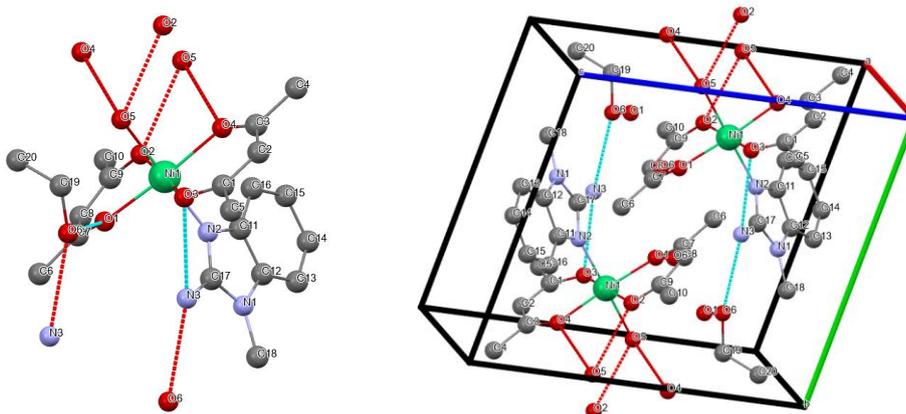
¹Национальный университет Узбекистана им. М.Улугбека,
г. Ташкент, Узбекистан

² Государственный университет «Узбекско-японский молодёжный
центр инноваций», г. Ташкент, Узбекистан

³Каршинский инженерно-экономический институт, г. Карши, Узбекистан
sardor.08122003@gmail.com

Впервые синтезировано гетеролигандное комплексное соединение Ni(II), содержащее ацетилацетон (асас), 2-амино-1-метилбензимидазол (МAB) и воду. Кристаллическое и молекулярное строение синтезированного комплексного соединения состава $[\text{Ni}(\text{асас})_2(\text{МAB})(\text{H}_2\text{O})]$ было изучено рентгеноструктурным анализом.

Кристаллы соединения $[\text{Ni}(\text{асас})_2(\text{МAB})(\text{H}_2\text{O})]$ принадлежат к триклинной сингонии. В комплексе центральный атом – никель имеет координационное число шесть; четыре координации занимают две молекулы асас, связываясь двумя кислородами карбонильной группы, проявляя себя как бидентантный лиганд, одна координационная связь занимает бензимидазольным кольцом, где координация идёт через гетероатом азота; другую координацию занимает кислород молекулы воды, при этом образуется комплекс октаэдрического строения. (см. рисунок). В центре ячейки находится металл никеля, который соединён аксиальной стороной атомом азота пятичленного кольца бензимидазольного лиганда и атомом кислорода воды. Экваториальной стороной соединён атомами кислорода β-дикетонидов. Октаэдрическая сингония находится в асимметрическом состоянии с аксиальной стороны связей, Ni-O5...2,129; Ni-N2...2,082 и с экваториальной стороны Ni-O1...2,028; Ni-O2...2,029; Ni-O3...2,011; Ni-O4...2,036.



Комплексное соединение $[\text{Ni}(\text{асас})_2(\text{МAB})(\text{H}_2\text{O})]$

Валентные углы никеля варьируются между $88,30(8)^\circ$ и $179,08(8)^\circ$. Такое большое различие приводит к искажению октаэдрического координационного окружения, вызванное бидентантными асас лигандами, углами хелатирования $\text{O}3\text{-Ni}1\text{-O}4 = 90,29(8)^\circ$ и $\text{O}1\text{-Ni}1\text{-O}2 = 89,58(8)^\circ$. Структурным особенностям экваториального положения можно привести расстояние между атомами $\text{O}3\text{ C}1\text{ C}2\text{ C}3\text{ O}4\text{ Ni}1\text{ O}1\text{ C}7\text{ C}8\text{ C}9\text{ O}2$, где среднее отклонение 0,125. Максимальное отклонение у атома $\text{O}1 \dots 0,187$, это происходит из-за того, что между атомом кислорода и молекулой этанола ($\text{O}6\text{-H}6$) существует водородная связь, что является причиной отклонения из общей стороны.

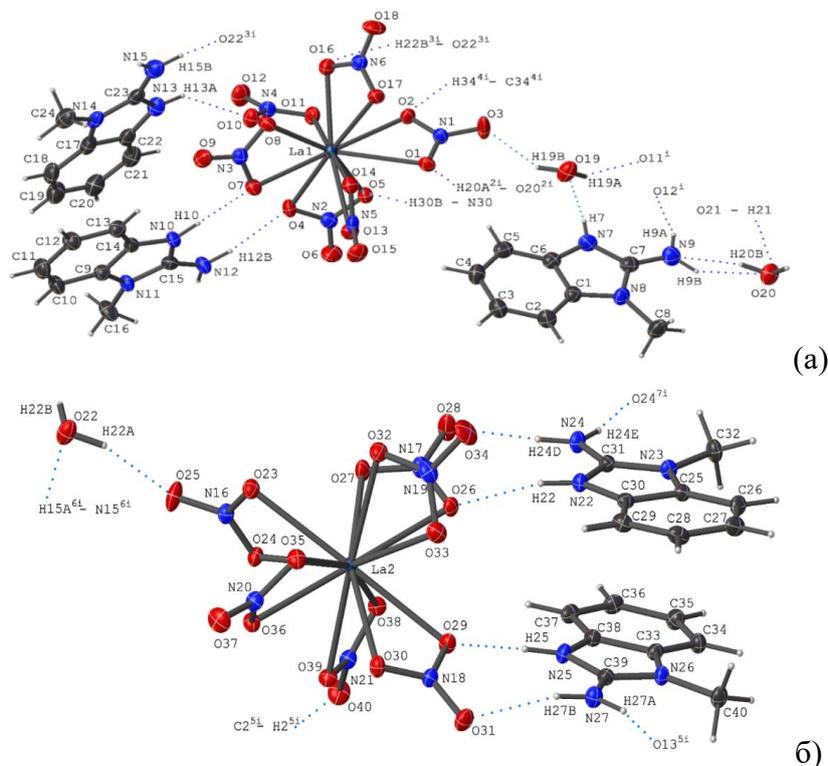
**КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ И МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА
ГЕТЕРОЛИГАНДНОГО КОМПЛЕКСНОГО СОЕДИНЕНИЯ La(III)**

**Б.Ю. Рузиева¹, Д.А. Зиятов², Б.Т. Данияров¹,
З.Ч. Кадилова^{1,2}, Ш.Ш. Даминова^{1,2}**

¹Государственный университет «Узбекско-японский молодёжный центр
инноваций», г. Ташкент, Узбекистан

²Национальный университет Узбекистана им. М.Улугбека,
г. Ташкент, Узбекистан
baxtigul_r@nuu.uz

Методом РСА впервые определена кристаллическая и молекулярная структура комплексного соединения лантана состава $[\text{La}(\text{NO}_3)_6]_2[\text{MAB-H}]_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, кристаллизующегося в триклинной сингонии. В асимметричной части комплекса (см. рисунок) присутствуют два аниона $[\text{La}(\text{NO}_3)_6]^{3-}$, шесть катионов $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_3^+$ и четыре молекулы кристаллизационной воды. Каждый из атомов La(III) координируется двенадцатью атомами кислорода, образуя четырехчленные циклы с шестью нитратными лигандами. В координационной сфере длины связей составляют от 2,585(3) до 2,717(3) Å, а валентные углы — от 47,41(9) до 49,25(9)°. Расстояние между La1-La2 в сложном гидрате лантана составляет 10,348(6) Å. Окружение нитратных лигандов в анионах $[\text{La}(\text{NO}_3)_6]^{3-}$ представляет собой сильно искаженный икосаэдр. Анионы нитрата лантана связаны с катионами бензимидазолия прочными водородными связями N–H···O, O–H···O и умеренными C–H···O.



- а) Молекулярная структура аниона $[\text{La}(\text{NO}_3)_6]^{3-}$, окружение катионов $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_3^+$ и молекул воды, нумерация атомов, водородные связи;
б) вид второго аниона $[\text{La}(\text{NO}_3)_6]^{3-}$ - и окружающих его катионов $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_3^+$ и молекулы воды, водородные связи

**ПОЛУЧЕНИЕ И ИЗУЧЕНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК
ЗАЩИТНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ПОРИСТЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ
СУБСТРАТОВ С ИММОБИЛИЗИРОВАННОЙ МЕДЬЮ**

Л.В. Котлярова, Н.Н. Петров

*ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет», г. Краснодар, Россия
nikpetro@yandex.ru*

В настоящее время ведется активная разработка безопасных противообрастающих агентов, которые будут не только экономически перспективны и увеличивать срок эксплуатации металлоконструкций, используемых в водных средах, но и не будут нести биологической угрозы окружающей среде [1].

Обладающие активными окислительно-восстановительными свойствами соединения меди (I) являются альтернативой при создании рецептур противообрастающих покрытий. К сожалению, получаемый защитный эффект от диспергируемых частицы биоцида в полимерном связующем весьма краткосрочен (не более 1-1,5 лет), так как большая часть запаса биоцида остается недоступной в толще покрытия, эффективно расходуя всего 20-30% от всего ресурса.

Целью настоящей работы является изучение возможности иммобилизации меди (I) на перспективных пористых неорганических носителях для последующего создания высвобождающих матриц с улучшенной эффективностью массообмена.

Для получения наполнителей использовали реакцию восстановления меди в кислой среде (аскорбиновой кислотой) *in situ*, после пропитки пористых субстратов медным купоросом.

Противообрастательный эффект покрытий с иммобилизованной медью проверен натурными испытаниями (см. рисунок).



а) контроль (диспергированная медь (I)) б) покрытие содержащее иммобилизат

Рисунок. Результаты годичной экспозиции в Черном море создаваемых защитных покрытий

Нарастание биомассы на образцы с иммобилизатом происходит значительно медленнее за счет пролонгации высвобождения меди из пор субстрата, создавая антибактериальный и антисептический эффекты.

1. Panyushkin V., Petrov N., Sokolov M., Bukov N. (2019) Highly Efficient Hybrid Protective Materials for Technically Complicated Systems in Natural Aggressive Conditions. In: Martínez L., Kharissova O., Kharisov B. (eds) Handbook of Ecomaterials. Springer, Cham, pp 3287-3346 https://doi.org/10.1007/978-3-319-68255-6_58

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРОТИВОИОНА (Mg^{2+} , Ni^{2+}) НА ПЕРКОЛЯЦИОННЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ЭПОКСИД-ИОНИТНЫХ СИСТЕМАХ

А.Т. Храпунов, Н.Н. Петров

*ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет», г. Краснодар, Россия
nikpetro@yandex.ru*

В настоящее время, среди средств защиты поверхности металлов, повышающих их ресурс, главным образом применяются различные полимерные покрытия. [1].

Проводимые исследования свидетельствуют о большой перспективности применения органо-неорганических систем с введённым ионитом/полиэлектролитом при получении функциональных защитных материалов. Данные системы позволяют варьировать их сопротивление за счет активации ионной проводимости в процессе гидратации материала [1, 2].

Целью настоящей работы является изучение количественного изменения электрического сопротивления отобранных ранее влагочувствительных систем, а также их толщины с точки зрения перколяционного подхода.

Зависимость сопротивления от гидратации полученных пленок (500 мкм) на основе катионита КУ 2-8 (в Mg^{2+} , Ni^{2+} -формах) имеет нелинейный характер, причем все кривые имеют два участка: первый – пассивный, на котором сопротивление практически не меняется, и второй – активный участок, на котором сопротивление пленок уменьшается при увеличении времени экспозиции в водном растворе.

Проведенное измерение удельного сопротивления образцов методом спектроскопии импеданса показало, что выбранные влагочувствительные системы в зависимости от типа противоиона и толщины пленки имеют различный электрохимический отклик. Так в зависимости от толщины у никельсодержащих систем с увеличением толщины на задаваемые 50% наблюдается десятикратное уменьшение минимального значения сопротивления, а у магниевых содержащих систем отклик уменьшается всего в 2 раза. При соотношении времени экспозиции с динамикой гидратации, были определены показатели гидратации в пиковых значениях перколяции: для покрытий с наполнителем в форме Ni^{2+} пик (по влагопоглощению) соответствует 5,5% мас.; для Mg^{2+} формы – 7,1% мас.

При этом наблюдается корреляция между свойствами систем от сорта противоиона, толщины получаемых пленок, их влагопоглощения и/или времени экспозиции.

Данные системы, с точки зрения их практических свойств, могут быть взаимозаменяемыми, с некоторым удлинением пассивного периода у Mg^{2+} -системы.

1. Н. Н. Петров, И. В. Фалина [и др.]. Эффекты электрической перколяции в композиционных материалах эпоксидная смола/ионообменная смола/полианилин для противокоррозионной защиты. Физикохимия поверхности и защита материалов, 2017, том 53, № 4, с. 440–448

2. Panyushkin V., Petrov N., Sokolov M., Bukov N. (2019) Highly Efficient Hybrid Protective Materials for Technically Complicated Systems in Natural Aggressive Conditions. In: Martínez L., Kharissova O., Kharisov B. (eds) Handbook of Ecomaterials. Springer, Cham, pp 3287-3346 https://doi.org/10.1007/978-3-319-68255-6_58

СЕКЦИЯ

**ЯМР- И ЭПР-СПЕКТРОСКОПИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ
СОЕДИНЕНИЙ**

STATE OF WATER IN SOME ACTUAL ELECTROLYTES OF MODERN ELECTROCHEMICAL DEVICES ACCORDING TO NMR DATA

V. I. Chizhik, V. V. Matveev, K. A. Mukhin, M. Ubovich
Saint Petersburg State University, Saint Petersburg, Russian Federation
v.chizhik@spbu.ru

The development of ecofriendly electrolytes for new generation batteries is one of the actual tasks of modern electrochemistry. This work presents studies of three types of electrolytes with low water content, allowing us to discuss some common features of the water state in the studied objects and to identify its specific properties (in many cases, the concomitant water inevitably appears during the preparation of mixtures). We used the method of nuclear magnetic resonance (NMR). NMR measurements were carried out using Bruker Avance III 500 Spectrometer at 500 MHz for ^1H nuclei, 130 MHz for ^{27}Al nuclei, and 36 MHz for ^{14}N nuclei in the temperature range between 293 and 363 K (with increment 10 K).

Unique physical and chemical properties of ionic liquids (ILs) and their ability to dissolve a wide range of chemical species, determine numerous applications in “green” chemistry and material science (e.g., for use in electrochemical devices of a new generation).

Liquid electrolytes based on solutions of aluminum salts in ILs are considered as promising systems for metal-ion batteries of the next generations. The first set of samples was prepared using crystalline hydrate $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and ionic liquid $[\text{bmim}]\text{Cl}$. Aluminum salts usually exist in the form of crystalline hydrates, and it is not a trivial task to obtain anhydrous solutions. Therefore, the knowledge of the water state in solution is necessary to evaluate the possible influence of “residual” water on the properties of aluminum salt-based electrolytes. In order to interpret the spectral lines of water protons (^1H) and ^{27}Al nuclei as a basis for the development of models, quantum chemical calculations were carried out using Gaussian 09 Revision D.01. The results show that under certain conditions the Al^{3+} cation can hold more than 6 water molecules in its nearest environment, and the excess of Cl^- anions leads to the appearance of mixed solvate complexes with one and two anions around Al^{3+} . The data show the existence of exchange between these substructures, and the exchange rate has been estimated from the proton spectra.

It was interesting to compare the discovered peculiarities of the water state near the Al^{3+} cation in solutions of ILs of another type, for example, on the basis of ammonium ions. A characteristic representative of this group is ethylammonium nitrate (EAN). The method of computer modeling of molecular dynamics was used for interpretation of NMR data.

In the interest of developing new electrochemical devices the highly concentrated ternary aqueous systems based on lithium acetate (LiOAc) with the addition of another salt such as potassium acetate (KOAc) or cesium acetate (CsOAc) have been actively investigated. However, in the case of systems with cesium acetate, the properties of ternary systems at the molecular level, such as ion mobility in solution, have not been highlighted. One of the objectives of this work was to study the translational properties of the concentrated “ $\text{LiOAc} - \text{CsOAc} - \text{H}_2\text{O}$ ” systems. The most interesting observation is that the cesium cation has much higher mobility as compared to lithium cation (and acetate anion). An approach to interpretation of the obtained data has been developed, which explains rather realistic reasons of relatively fast diffusion of cesium cation and slow diffusion of lithium cation. An algorithm for estimating the values of microviscosity near ions is proposed, which made it possible to more correctly calculate the hydrodynamic radii of ions.

This work was supported by the Russian Science Foundation (project № 23-23-00049). All NMR measurements were carried out in the Resource Center “Magnetic Resonance Research Methods” of Research Park of Saint Petersburg State University.

ЭПР-СПЕКТРОСКОПИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Н.Н. Ефимов, Е.А. Уголкина, А.В. Ротов, В.В. Минин

*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, г. Москва, Россия
nnefimov@narod.ru*

Спектроскопия электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) является уникальным инструментом решения задач координационной химии. ЭПР является высокоинформативным, неразрушающим и экспрессным методом исследования парамагнитных веществ и материалов различной природы. Спектроскопия ЭПР нашла широкое применение в исследовании координационных соединений *d*- и *f*-элементов [1]. С помощью спектроскопии ЭПР возможно определение координационного окружения центрального атома, его степени окисления и основного состояния, распределения электронной плотности и концентрации парамагнитных центров в веществе.

Метод ЭПР является неразрушающим, экспрессным и уникален в силу своей высокой чувствительности, позволяющей определить наличие микропримесей, а возможность исследования веществ как в твердом, так и растворённом состоянии, позволяет, в свою очередь, выявить влияние растворителя.

К сложностям метода можно отнести нетривиальность интерпретации спектров, содержащих большое количество линий, необходимость тщательной пробоподготовки (концентрация раствора, геометрия и размеры ампулы, количество вещества и др.) и выбор оптимальных условий регистрации спектра (амплитуда модуляции, время развертки, число накоплений спектра и др.).

Показано влияние ближайшего окружения центрального иона металла, геометрии полиэдра на вид спектра для *d*- и *f*-элементов.

Методом ЭПР наиболее широко исследуются комплексные соединения меди(II) [2], ванадия(IV) [3], марганца(II), гадолиния(III) и др.

В работе кратко рассмотрены основы метода ЭПР (основные параметры спектра и факторы на них влияющие), особенности пробоподготовки, регистрации спектра и приведен ряд примеров конкретных задач химии координационных соединений, решение которых было получено в основном или исключительно благодаря применению ЭПР спектроскопии [2 – 5].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 22-73-10189).

1. Ракитин Ю.В., Ларин Г.М., Минин В.В. Интерпретация спектров ЭПР координационных соединений. М. : Наука. 1993.

2. Minin V.V., Ugolokova E.A. et. al. Comparative analysis of EPR parameters in X-, Q-, W-bands for exchange-coupled copper(II) dimers // *Inorganic Chemistry Communications*, 2023., V. 158., Part 2., 111646.

3. Bzhina E.S., Aleksandrov G.G. et. al. Trimethylacetate-bridged mixed-valence binuclear vanadium(IV,V) complexes with a $\{(VO)_2(\mu-O)\}^{3+}$ core // *Polyhedron*. 2020., V.175., 114212.

4. Efimenko I.A., Erofeeva O.S., et al. Paramagnetic Pd⁺ centers in the polymeric matrices of palladium(I) sorbates and 4-pentenate // *Mendeleev commun*. 2008., T. 28, P. 632 – 634.

5. Koroteev P.S., Ilyukhin A.B. et al. Charge transfer adducts of rare earth 3,5-dinitrobenzoates with N,N,N',N'-tetramethyl-p-phenylenediamine // *Inorg. Chim. Acta*. 2016., V. 442., P. 86 – 96.

МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА ПРОСТРАНСТВЕННО НЕЖЕСТКИХ ГЕТЕРОСПИНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ КОБАЛЬТА ПО ДАННЫМ СПЕКТРОСКОПИИ ЯМР

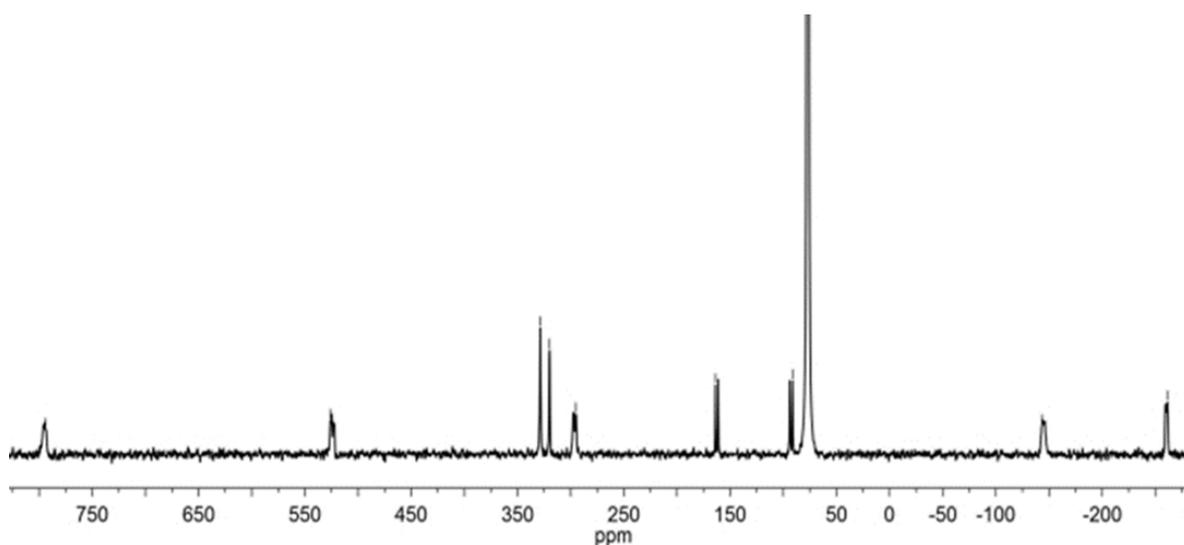
В.К. Воронов

Иркутский национальный исследовательский технический университет,

г. Иркутск, Россия

vladim.voronov1945@yandex.ru

В докладе будут представлены результаты исследования методами спектроскопии ЯМР на ядрах ^1H и ^{13}C стерически нежестких комплексов кобальта CoL_2 (**1**), $\text{CoL}_2\text{-diru}$ (**2**) и $\text{CoL}_2\text{-phen}$ (**3**) (где L – 4-(3,3,3-трифтор-2-оксопропилиден)-2,2,5,5-тетраметил-3-имидазолидин-1-оксил). На рисунке приведен спектр ^{13}C ЯМР комплекса (**3**), иллюстрирующий выполненные в ходе данного исследования эксперименты.



Спектр ^{13}C ЯМР комплекса (**3**) в CDCl_3

Прежде чем анализировать спектральную информацию о комплексах (**1-3**), записывались спектры имидазолидин-1-оксильного лиганда L. Показано, что спектры ЯМР, модифицированные сверхтонким взаимодействием, могут быть успешно использованы для исследования сложных процессов. В соответствии с общепринятыми протоколами, сигналы ЯМР ^1H и ^{13}C присваиваются с использованием информации о спин-спиновой связи $^{13}\text{C} - ^1\text{H}$. Получены температурные зависимости парамагнитных сдвигов ^1H и ^{13}C в исследуемых комплексах. Фундаментальной особенностью этих зависимостей является то, что они подчиняются закону Кюри в достаточно широком диапазоне температур. Это наблюдение может быть использовано для управления внутримолекулярными процессами в пространственно нежестких гетеросистемах в растворах.

1. Voronov V.K., Ushakov I.A., Funtikova E.A. The heterospin cobalt complexes: peculiarities of high-resolution NMR spectra. *Helv. Chim. Acta*. 2022., V. 8., e09202.

**КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ d- И f-ЭЛЕМЕНТОВ
С БИОАКТИВНЫМИ ЛИГАНДАМИ**

В.А. Волынкин, Ю.Е. Черныш

*Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия
vva@chem.kubsu.ru*

Успешное развитие химии координационных соединений в настоящее время определяется, главным образом, интенсивным использованием различных физико-химических методов исследования. При этом наряду с методами оптической, люминесцентной спектроскопии, потенциометрии и т.д., широкое применение находят магнитно-резонансные методы: спектроскопия ядерного магнитного резонанса, спектроскопия электронного парамагнитного резонанса, ядерная магнитная релаксация.

В докладе сделан краткий обзор применения данных методов для получения информации о процессах комплексообразования, составе, структуре и свойствах образующихся комплексных соединений [1].

Рассмотрено использование квантово-механического формализма матрицы спиновой плотности для описания формы линии спектра ЯМР системы, участвующей в реакции комплексообразования с парамагнитным ионом, и определения параметров исследуемых систем в водных растворах по экспериментальным данным на примере комплексных соединений РЗЭ с аминокислотами.

Показано применение метода ЯМР для комплексных соединений в твердом состоянии (CP-MAS, MQ-MAS (^{23}Na), ^7Li , wPMLG-3 (^1H)) на примере коеновой кислоты.

Спектры ЯМР многих изучаемых в настоящее время систем зачастую перенасыщены сигналами, в том числе перекрывающимися; в водных растворах это осложняется огромным сигналом растворителя. Рассмотрены методы селективного подавления резонансных сигналов растворителя, а также альтернативный путь решения проблемы: селективное возбуждение спектров. При этом возможно возбуждение одного ядра или в предельном случае одной спектральной линии спинового мультиплета без возмущения остальной части молекулы, причем без ухудшения чувствительности в единицу времени. Приведены результаты моделирования селективных экспериментов на примере трехспиновой системы AMX, а также их экспериментальное подтверждение на примере акриловой кислоты.

Приведены примеры исследования ряда супрамолекулярных систем, начиная от бинарных комплексов включения β -циклодекстрина с различными биоактивными лигандами к тройным системам, включающим ион металла, молекулу – биоактивный лиганд и циклодекстрин. Показано влияние растворителя на устойчивость и термодинамику комплексообразования в супрамолекулярных системах [2].

1. Панюшкин В.Т., Черныш Ю.Е., Волынкин В.А., Бородкин Г.С., Бородкина И.Г. Ядерный магнитный резонанс в структурных исследованиях / Отв. ред. Р.З. Сагдеев. – М.: Красанд, 2016., 352 с.

2. Usacheva T.R., Volynkin V.A., Panyushkin V.T., Lindt D.A., Pham T.L., Nguyen T.T.H., Le T.M.H., Alister D.A., Kabirov D.N., Kuranova N.N. et al. Complexation of Cyclodextrins with Benzoic Acid in Water-Organic Solvents: A Solvation-Thermodynamic Approach. // *Molecules*. 2021., V. 26., 4408. [https:// doi.org/10.3390/molecules26154408](https://doi.org/10.3390/molecules26154408)

IN SITU СПЕКТРОСКОПИЯ ЯМР pH-ЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ СО СПИНОВЫМ ПЕРЕХОДОМ

Э.С. Сафиуллина, И.А. Никовский, Ю.В. Нелюбина

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

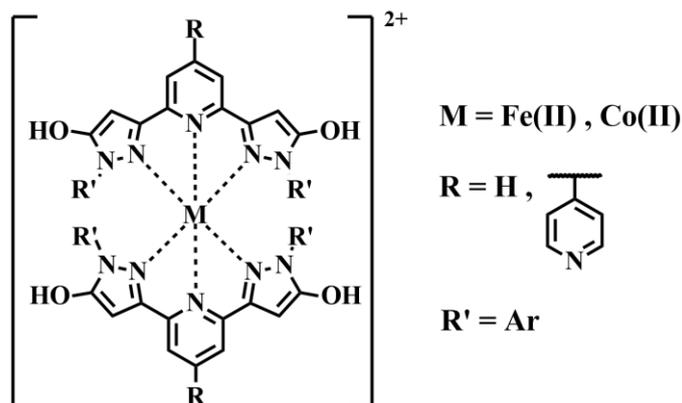
г. Москва, Россия

fluflucat@gmail.com

Комплексы переходных металлов, способные претерпевать спиновый переход под действием таких внешних факторов, как изменение температуры или кислотности среды, представляют интерес ввиду их потенциального применения в качестве «молекулярных термометров» или pH-чувствительных зондов для селективной локализации очагов заболеваний с помощью магнитно-резонансной томографии [1].

Весьма эффективным и удобным инструментом для поиска новых спин-переходных комплексов, пригодных для таких целей, а также для тонкой «настройки» параметров спинового перехода посредством химической модификации лигандов является спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР). Данный метод позволяет анализировать спиновое состояние индивидуальных соединений, в том числе в смеси парамагнитных продуктов, полученных простым смешением в ампуле, а также отслеживать его изменение при проведении различных манипуляций с образцом, влияющих на спиновое равновесие, *in situ*.

Введение в лиганды бис(пиразол-3-ил)пиридинового ряда, зарекомендовавшие себя как благоприятствующее протеканию спинового перехода у координированного иона металла окружение [2], функциональных групп, способных к протонированию/депротонированию при добавлении кислот/оснований, позволило получить ряд pH-чувствительных комплексов железа(II) и кобальта(II). Возможность и селективность протонирования/депротонирования полученных комплексов, а также его влияние на параметры спинового перехода были оценены с помощью *in situ* спектроскопии ЯМР.



Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант №22-73-10193).

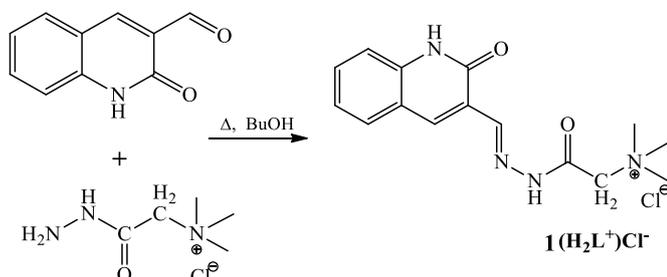
1. Tsitovich P. et al. Six-coordinate iron(II) and cobalt(II) paraSHIFT agents for measuring temperature by magnetic resonance spectroscopy// *Inorganic Chemistry*. 2016., V. 55., №2., P. 700–716.

2. Nikovski I. et al. Towards the Molecular Design of Spin-Crossover Complexes of 2,6-Bis(pyrazol-3-yl)pyridines// *Chemistry – A European Journal*. 2020., V. 26., №25., P. 5629–5638.

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА АЦИЛГИДРАЗОНА 2-ОКСО-3-ФОРМИЛХИНОЛОНА, СОДЕРЖАЩЕГО ТРИМЕТИЛАММОНИЕВЫЙ ФРАГМЕНТ, И КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ НА ЕГО ОСНОВЕ

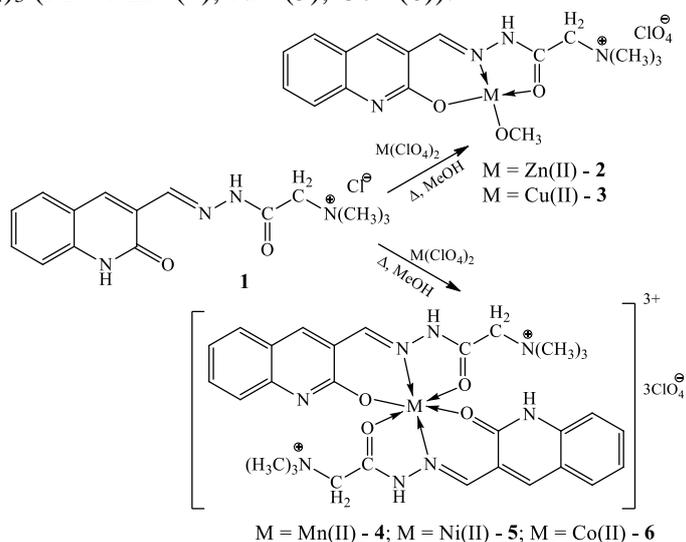
С.А. Бородкин, Л.Д. Попов, И.Е. Фирсов, И.Н. Щербаков
Южный федеральный университет, г. Ростов-на-Дону, Россия
saborod@list.ru

При конденсации 2-оксо-3-формилхинолина с хлоридом ацетгидраза триметиламмония получен гидразон (**1**):



В ИК спектре соединения **1** в вазелиновом масле наблюдаются две полосы поглощения в области 3403 и 3291 см⁻¹, отвечающие валентным колебаниям NH-групп гидразидного и хинолинового фрагментов соответственно. В области 1696 и 1650 см⁻¹ зарегистрированы две высокоинтенсивные полосы, соответствующие валентным колебаниям C=O групп, что указывает на реализацию хинолоновой формы соединения **1** в конденсированном состоянии. В ЯМР ¹H спектре гидразона **1** в ДМСО зарегистрированы следующие сигналы: синглет в области 3,2 м.д. интенсивностью 9H от протонов трех CH₃ групп, синглет (2H) в области 4,8 м.д. от протонов CH₂ группы. Кроме того, наблюдается удвоение сигналов от остальных протонов (в соотношении ~ 3:1), что свидетельствует о существовании данного соединения в растворе ДМСО в виде двух таутомерных форм.

Взаимодействие ацилгидразона **1** с перхлоратами Zn(II), Cu(II), Mn(II), Ni(II) и Co(II) в метаноле, согласно данным элементного анализа, ИК-, рентгеновской спектроскопии поглощения и РСА, независимо от соотношения реагентов, приводит к водорастворимым комплексам [M(HL)OCH₃](ClO₄) (M = Zn²⁺(2), Cu²⁺(3)) и [M(HL)(H₂L)](ClO₄)₃ (M = Mn²⁺(4), Ni²⁺(5), Co²⁺(6)):



ИССЛЕДОВАНИЕ ТРЕХЪЯДЕРНОГО ГЕКСАМЕТИЛЕНДИТИОКАРБАМАТА МЕДИ(II)–ТАЛЛИЯ(I) ПО ДАННЫМ ЭПР СПЕКТРОСКОПИИ

Т.А. Родина

*Амурский государственный университет, г. Благовещенск, Россия
t-rodina@yandex.ru*

Изотопно-замещенный гексаметилендитиокарбаматный комплекс меди(II)-таллия(I) состава $[^{65}\text{CuTl}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_4]$ (концентрация ^{65}Cu 99,2(1) ат.%) исследован методом ЭПР спектроскопии. Экспериментальный спектр ЭПР включает квартеты компонент сверхтонкой структуры (СТС) от ядра ^{65}Cu ($I = 3/2$) в параллельной и перпендикулярной ориентации, а также пик дополнительного поглощения (ДП) [1] в высокопольной области. Каждая из компонент СТС и пик ДП разрешаются триплетами (1:2:1) компонент ДСТС в результате взаимодействия неспаренного электрона меди(II) с ядрами двух эквивалентных атомов таллия $^{203,205}\text{Tl}$ ($I = 1/2$), что отражает присутствие в структуре комплекса одного атома меди и двух структурно эквивалентных атома таллия. Параметры ЭПР уточнялись по результатам компьютерного моделирования и свидетельствуют об S-гомогенном характере ближайшего окружения меди и строении хромофора $[\text{CuS}_4]$, близком к плоско-квадратному (dsp^2 -гибридное состояние), с преимущественной локализацией неспаренного электрона на $3d_{x^2-y^2}$ -АО меди (таблица).

Таблица

Параметры ЭПР трехъядерного гексаметилендитиокарбамата меди(II)-таллия(I) и значения спиновой плотности на атомах таллия

Комплекс	g^{\parallel}	$A^{\parallel}_{\text{Cu}}, \text{Э}$	g^{\perp}	$A^{\perp}_{\text{Cu}}, \text{Э}$	$A^{\parallel}_{\text{Tl}}, \text{Э}$	$A^{\perp}_{\text{Tl}}, \text{Э}$
$[^{65}\text{CuTl}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_4]$	2,085	166	2,019	40,7	21,5	23,0
	$A_s, \text{Э}$	$A_p, \text{Э}$	$\rho_s, \%$	$\rho_p, \%$	$\rho_{\text{Tl}}, \%$	Вклад 6s-АО
	22,5	0,5	0,036	0,116	0,15	23,7 %

Проявление в экспериментальном спектре ЭПР разрешенной ДСТС от атомов таллия позволило рассчитать константу изотропной ДСТС: $A_s = (A^{\parallel} + 2A^{\perp})/3$ и анизотропную часть ДСТС: $A_p = |(A^{\parallel} - A^{\perp})|/3$. При этом величина A_s количественно отражает спиновую плотность (ρ_s) на 6s-АО таллия, тогда как анизотропная часть ДСТС обусловлена суммарной спиновой плотностью (ρ_p) на соответствующих угловых орбиталях. (Значения A_s и A_p , удовлетворяющие обоим уравнениям и отвечающие разумным величинам спиновой плотности на атомах таллия, получены в предположении, что A_s и A_p имеют одинаковый знак). Соотнесение экспериментальных ($A_s = 22,5 \text{ Э}$, $A_p = 0,5 \text{ Э}$) и соответствующих теоретически рассчитанных величин ($A_s^* = 183800 \text{ МГц}$, $A_p^* = 3150 \text{ МГц}$, рассчитанных в предположении о нахождении неспаренного электрона на чистых 6s- и 6p-АО таллия [2]) позволило выполнить оценку не только величины спиновой плотности на атомах таллия $\rho_{\text{Tl}} = 0,15\%$, но и характера ее распределения по орбиталям таллия: $\rho_s = 0,036\%$; $\rho_p = 0,116\%$, что соответствует 23,7% вкладу 6s-АО с sp^3 -гибридным состоянием атома таллия (см. таблицу).

1. Rieger Ph.H. Simulation and Analysis of ESR Powder Patterns // Electron Spin Resonance. Newcastle upon Tyne: Athenaeum Press Ltd. 1993., V. B13., P. 178 – 213.

2. Morton J.R., Preston K.F. Atomic Parameters for Paramagnetic Resonance Data // J. Magn. Reson. 1978., V. 30., P. 577 – 582.

СПЕКТРЫ ЯМР И ИОННАЯ ПОДВИЖНОСТЬ В СЛОИСТОМ ФТОРОЦИРКОНАТЕ $\text{NaBaZr}_2\text{F}_{11}$

А.Б. Слободюк, Е.Б. Меркулов

Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток, Россия
amru@ich.dvo.ru

Недавно возобновился интерес к поиску фторид-ионных проводников, которые могут быть использованы в конструкции химических источников тока, химических сенсоров, суперконденсаторов и других устройств [1]. Интересными исключениями среди ионных проводников являются координационные соединения, в которых перенос ионов осуществляется вдоль цепи ковалентных связей. Для одного из них, $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$, был предложен механизм такого переноса, заключающийся в сочетании конформационных переходов, происходящих в координационных полиэдрах соединения, и обмене фторид-лигандом между соседними полиэдрами. Эффект приводит к появлению ионной электропроводности, достигающей $1,3 \cdot 10^{-2}$ См/см при 420 К. Поскольку фтор, участвующий в ковалентной связи как правило обладает высокой анизотропией магнитного экранирования, развитие конформационных движений и трансляционной диффузии сопровождается характерными изменениями вида спектров ЯМР ^{19}F . К классу анионпроводящих координационных соединений может относиться и ряд фтороцирконатов $\text{AMZr}_2\text{F}_{11}$, структура которых построена из плоских блоков $[\text{Zr}_4\text{F}_{24}]^{8-}$, составленных из квадратных антипризм $[\text{ZrF}_8]^{4-}$, связанных по ребру. Каждый такой блок связан с четырьмя другими блоками по вершине [2].

Соединение $\text{NaBaZr}_2\text{F}_{11}$ было синтезировано с помощью сплавления стехиометрических количеств бинарных фторидов при температуре 600 °С. Спектр ЯМР ^{19}F полученного образца при 150 К соответствует жёсткой решетке и представляет собой широкую асимметричную линию с полушириной 82 кГц и формой, определяющейся наличием диполь-дипольных взаимодействий, магнитной неэквивалентности и анизотропии магнитного экранирования ядер фтора. При 170 К в центре спектра появляется сравнительно узкая компонента, интегральная интенсивность которой (45 – 55%) мало меняется в диапазоне температур 300 – 350 К. Последнее позволяет отнести эту компоненту к фтору, участвующему в локальных конформационных движениях. При более высоких температурах (350 – 520 К) в движение вовлекаются оставшиеся ионы фтора и интенсивность широкой компоненты спектра ЯМР ^{19}F уменьшается до нуля. При температуре 520 К спектр представляет собой «односкатную палатку» с параметрами $\delta_{\parallel} = 45$ и $\delta_{\perp} = 28$ м.д. относительно CFCl_3 , а величина изотропного уширения (3,5 кГц) свидетельствует о диффузии ионов фтора.

Спектр ЯМР ^{23}Na $\text{NaBaZr}_2\text{F}_{11}$ при 300 К представляет собой симметричную гауссову линию с полушириной 6,6 кГц. При температуре выше 350 К начинается сужение спектра, связанное с усреднением диполь-дипольных взаимодействий ^{19}F - ^{23}Na и продолжающееся до максимальных достигнутых температур (520 К). Анализ спектров указывает на отсутствие диффузии ионов натрия при этих температурах.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки. Номер государственного задания FWFN(0205)-2024-0003.

1. Takami T., Pattanathummasid C., Kutana A., Asahi R. Challenges for fluoride superionic conductors: fundamentals, design, and applications // J. Phys.: Condens. Matter. 2023., V. 35., 293002.
2. Laval J.P., Abaouz A. Crystal structure of $\text{BaNaZr}_2\text{F}_{11}$: A phase recrystallizing from fluorozirconate glasses // Journal of Solid State Chemistry. 1992., V. 101., P. 18-25.

БИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ХЕЛАТОРЫ ДЛЯ СОЗДАНИЯ РАДИОФАРМПРЕПАРАТОВ ГАЛЛИЯ

О.В. Салищева

*Кемеровский государственный университет, г. Кемерово, Россия
salishchevaov@mail.ru*

Однофотонная эмиссионная компьютерная томография, позитронная эмиссионная томография являются важными инструментами в диагностике и лечении заболеваний. Использование позитронов для визуализации обеспечивает получение более качественного изображения при более низкой концентрации радиофармпрепарата. Хелаты платины, палладия, серебра, иридия, родия, рутения, галлия, кобальта и никеля являются популярными терапевтическими средствами за счет их биодоступности. Препараты на основе металлов облегчают транспорт органических лигандов к бактериальной клетке. Природа лиганда и его координация изменяют термодинамическую стабильность, кинетическую лабильность и липофильные свойства комплекса, а также реакционную способность центрального атома [1]. Для использования металлических радионуклидов в биологических целях необходимо применять хелаторы, которые формируют стабильные комплексы и предотвращают их разложение. Это важно для исключения взаимодействия с другими белками и гидролиза радиометалла. Для улучшения селективности и воздействия на биологические процессы важно использовать хелаторы с реактивными функциональными группами, которые могут быть связаны с молекулами, направленными к конкретным болезненным клеткам. Таким является позитронно-излучающий радионуклид ^{68}Ga , который находит все более широкое применение как в доклинических, так и в клинических условиях при проведении позитронно-эмиссионной томографии [2].

В настоящее время четыре радиофармпрепарата на основе $^{67/68}\text{Ga}$ одобрены для клинического применения. Клинический радиосинтез трех радиофармпрепаратов занимает 5 – 20 мин при pH 3 – 5 с нагреванием с последующей очисткой от побочных продуктов. Эти условия усложняют процесс, ограничивают молярную активность, а высокая температура и низкий уровень pH могут повредить биомолекулы-переносчиков. Было разработано множество бифункциональных хелатных систем с различной стабильностью и инертностью, а также с условиями радиоактивного мечения и биологическими конъюгатами. Среди них производные на основе 1,4,7-триазаиклононана, тетраазамакроциклы, ациклический сидерофор десферриоксамин-В, ациклические замещенные пиридинкарбоксилаты, 6-амино-1,4-дiazепаны с N-замещенными радикалами и другие. Правильный дизайн хелатора и понимание координационной химии растворов Ga^{3+} необходимы для успешной разработки радиофармацевтических препаратов ^{68}Ga .

The research was conducted on the premises of the Research Equipment Sharing Center of Kemerovo State University, agreement № 075-15-2021-694 dated August 5, 2021, between the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (Minobrnauka) and Kemerovo State University (KemSU) (contract identifier RF----2296.61321X0032).

1. Salishcheva O.V., Prosekov A.Yu. Antimicrobial activity of mono- and polynuclear platinum and palladium complexes // Foods and Raw Materials. 2020., V. 8., № 2., P. 298 – 311.

2. Davey P.R.W.J., Paterson B.M. Modern Developments in Bifunctional Chelator Design for Gallium Radiopharmaceuticals // Molecules. 2023., V. 28., № 1., P. 203.

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ФОСФИДИРОВАННОГО g-C₃N₄ И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ТЕТРАЦИКЛИНА

А.А. Тонкова, Э.А. Бикяшев, С.Б. Зайченко

Южный федеральный университет, г. Ростов-на-Дону, Россия

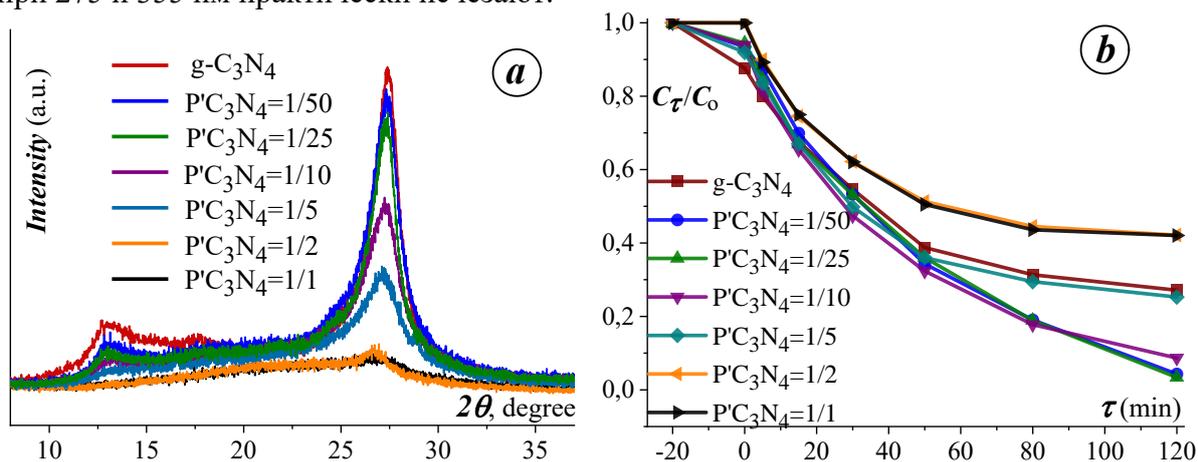
tonkova@sfnu.ru

В настоящей работе описываются структурные изменения в слоистом нитриде углерода, легированном фосфором, и фотокаталитическая активность материалов в процессах разложения тетрациклина при УФ-облучении.

Синтез материалов выполнялся методом термического разложения фосфористой кислоты в смеси с меламином при 550 °С (4 часа) без доступа воздуха в мольных соотношениях 1/50, 1/25, 1/10, 1/5, 1/2, 1/1. В тексте использованы следующие обозначения продуктов: g-C₃N₄, P'C₃N₄ = 1/50... P'C₃N₄ = 1/1.

Рентгеновские дифрактограммы (см. рисунок а), ИК- и КР-спектры образцов с малой долей легирования фосфором мало отличаются от g-C₃N₄, что говорит о сохранении исходной С-N-сетки. Интенсивность дифракционных пиков снижается, а сами они уширяются, что согласуется с данными, полученными в [1, 2], что может быть связано с внедрением атомов фосфора в межслоевые щели. С увеличением степени фосфидирования регулярность структуры сильно деградирует, что, видимо, вызвано неупорядоченным внедрением атомов фосфора в структуру слоев [2].

На рисунке б представлена кинетика разложения тетрациклина с помощью g-C₃N₄ и фосфидированных образцов. Адсорбирующая способность модифицированного g-C₃N₄ оказалась хуже по сравнению с «чистым» нитридом углерода, большую эффективность в разложении тетрациклина продемонстрировали образцы P'C₃N₄ с соотношением 1/50, 1/25, 1/10. В результате разложения характерные пики поглощения при 275 и 355 нм практически исчезают.



a - фрагменты дифракционных профилей исследованных фаз; **b** - кинетика фотокаталитического разложения тетрациклина

1. Lu C., Guiyang Y., Xiyao L., Shaoming Y., Yuzhou X., Shangbo N., Xuxu W. Phosphorus doped and defect modified graphitic carbon nitride for boosting photocatalytic hydrogen production. // Phys. Chem. Chem. Phys., 2023., V. 25., P. 117 – 123.

2. Yang H., Zhou Y., Wang Y., Hu S., Wang B., Liao Q., Li H. The Three-Dimensional Flower-Like Phosphorus-Doped g-C₃N₄ with High Surface Area for Visible-Light Photocatalytic Hydrogen Evolution // J. Mater. Chem. A., 2018, DOI: 10.1039/C8TA05723K, P.1 – 37.

АЛФАВИТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Alieva M.....	115	Балашова Т.В.	54
Baigildin V.A.	17	Бахманова Ф.Н.	141
Chizhik V.I.....	169	Башар М.Ю.....	136
Demkin A.G.	23	Беликов А.А.	92, 93
Kharisov B.I.	149	Беликов Ю.А.	34, 41
Kharissova O.V.	149	Белобелецкая М.В.....	72
Konchenko S.N.	23	Берберова Н.Т.	66
Ksenofontov A.A.	113	Берестнева Ю.В.	111
Latushko E.P.	23	Беспалов А.В.	57, 69, 129
Matveev V.V.	169	Бикяшев Э.А.....	128, 133, 178
Méndez Y.P.....	149	Бичан Н.Г.....	44, 45, 53
Mironova O.A.	23	Бобожонов Х.Ш.	22
Mukhin K.A.	169	Бобров А.В.	20
Nuralieva G.	112, 115	Богачев Н.А.	107
Samandarsangari M.....	17	Боженкова С.С.....	84
Shulepov R.	17	Борисов А.Н.	120
Sukhikh T.S.....	23	Борисовская Е.П.	75, 81
Torambetov B.....	112, 115	Бородкин С.А.	174
Tunik S.P.....	17	Бочкарев М.Н.	11, 12, 54
Ubovich M.	169	Брага Е.В.....	9, 10, 14
Umirzoqova O.....	112	Бреслав Н.В.	139
Абдиева Ф.И.	68	Брылев К.А.	153
Абдуллаева Г.А.	99	Брылева Ю.А.	35
Абдульмянов А.Р.	55	Бузанов Г.А.	89, 95, 96
Авдеева В.В.	139	Бузоверов М.Е.....	130
Аджалова Г.И.	86	Бузько В.Ю.....	152, 155
Азизова А.Н.	86	Буквецкий Б.В.	8
Аксенов Н.А.....	57	Буков Н.Н.	30, 56, 90
Аксенова И.В.	57	Бурлов А.С.	14
Алексашкин И.В.....	64	Бухаров М.С.	76
Алиев С.Г.	144	Быцкевич Ю.М.....	80
Алиева К.Р.	146	Варгафтик М.Н.	73
Алыева А.Н.	91	Васильев П.Н.....	48, 74
Аль-Карави А.М.	83	Васильева М.И.	84
Амиров Р.Р.....	163	Васильева М.С.	160
Андреева А.С.	132	Васильченко Д.Б.	33, 36
Ардашева Л.П.....	120	Вердизаде Н.А.....	146
Арсеньева К.В.....	52	Верзун С.А.	77, 80
Артемяев А.В.....	35	Викулова Е.С.....	108
Аскерова З.Г.	143	Виноградов В.Ю.	121
Ахмадеев Б.С.	153	Власенко В.Г.	14
Ахмедлы Н.А.	141	Вовкотруб Э.Г.	97
Бабешкин К.А.	130	Войт Е.И.	85
Бадиков А.Р.....	107	Волынкин В.А.	151, 159, 172
Базанов А.А.	67	Воробьева В.Е.	44

СПЕКТРОСКОПИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Воронина Ю.К.	134	Еременко И.Л.	40, 66
Воронов В.К.	171	Ересько А.Б.	111
Габдракипов А.В.	162	Ермакова Е.А.	50
Гавриков А.В.	48, 74, 126, 130	Ершов К.С.	36
Гайфуллина Э.Т.	163	Ефимов Н.Н.	48, 74, 170
Галяметдинов Ю.Г.	15, 16	Жабборова Х.А.	87
Гамов Г.А.	102	Жаркынбек Т.Е.	70, 88
Ганнова Е.А.	137	Жигулин Г.Ю.	92, 93
Гараев Т.М.	139	Жижин К.Ю.	139
Гасанов Х.И.	86	Жихарева П.А.	8
Гатауллина Р.М.	163	Журавлев К.П.	29
Герасименко Ю.Е.	152	Журавлева Ю.И.	163
Герасимова Д.П.	61, 76	Забродина Г.С.	138
Гишко К.Б.	114	Завалишин М.Н.	102
Глебов Е.М.	32, 33, 36	Зазуля А.Е.	51
Глухович Е.В.	71	Заиров Р.Р.	153
Головкина А.Ю.	59, 105	Зайченко С.Б.	128, 133, 178
Голубева Ю.А.	50	Залов А.З.	143
Гончарук В.К.	24	Замниус Е.А.	9
Горбунова М.О.	136	Зарафутдинова З.Р.	163
Гостева А.Н.	121	Захаров К.С.	10
Гребенникова Т.В.	139	Зверев Г.А.	160
Гривин В.П.	33, 34, 35, 36	Зиятдинов А.М.	160
Григорьев М.С.	55	Зиятдинова А.Б.	163
Громов С.П.	106	Зиятдинова Р.М.	15
Груздев М.С.	44, 45	Зиятов Д.А.	87, 165
Гусев А.Н.	9, 10, 14	Зуробян А.С.	158
Гусева П.Б.	107	Ибрагимов Г.И.	144
Давронова Н.Ф.	119	Иванин С.Н.	151, 155
Даминова Ш.Ш.	87, 99, 164, 165	Иванникова Е.В.	135
Данияров Б.Т.	165	Ильин И.Ю.	108
Дахно П.Г.	57	Ильичев В.А.	11, 12
Девтерова Ю.М.	156	Илюхин А.Б.	48, 74, 130
Дёмкин А.Г.	42	Исаева В.А.	148
Джавадзаде Т.А.	142	Кадирова З.Ч.	164, 165
Диаалдаин Х.В.	83	Казаков И.В.	71
Диденко Н.А.	85	Казачкова В.И.	58, 103
Дик Т.А.	49	Каймакан Э.Б.	140
Дину М.И.	123	Калинкин А.М.	121
Дмитриева Е.А.	98	Калиновская И.В.	8
Додонов В.А.	67	Капустина А.А.	135, 140
Долженко В.Д.	63, 77, 78, 80	Караваев И.А.	89, 95, 96
Домченков А.Д.	140	Касумов Ш.Г.	86
Дониев Э. Т.	124	Каткова М.А.	138
Дониева К.Э.	124	Католикова А.С.	148
Доценко В.В.	57, 69, 129	Кемельбеков У.С.	70, 88
Дубас В.В.	64	Кернер А.А.	75, 81
Елин А.Д.	78	Кетков С.Ю.	60, 92, 93, 138
Емелина Т.Б.	8	Киндоп В.К.	57, 129

АЛФАВИТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Климашевская А.В.	52	Литвинов А.М.	60
Клюшова Л.С.	50	Лихоман А.Е.	57
Князев А.А.	15, 16	Лодочникова О.А.	61, 76
Князев А.В.	83	Лозинский Н.С.	94
Кожевникова В.Ю.	19	Ломова Т.Н.	45, 53
Козин С.В.	129	Лопатин М.А.	92, 93
Колесникова Т.С.	136	Лукин А.Н.	137
Коннова Г.Н.	62	Лукина Д.Ю.	57
Конченко С.Н.	42	Лукоянов А.Н.	60, 92, 93
Копцева Т.С.	67	Любченко С.Н.	58
Коробко А.С.	136	Любых Н.А.	8
Корокин В.Ж.	83	Маджугин А.А.	114
Короченцев В.В.	21, 116	Макарова А.А.	120
Коршунов В.М.	77, 78	Максимчук Н.В.	131
Коршунова Е.В.	14	Малеева А.В.	46
Костюк Н.Н.	49	Малинина Е.А.	139
Котлярова Л.В.	166	Мамедова Ч.А.	91
Кочетков А.Е.	55	Мамедова Ш.А.	145
Коциенко Ю.В.	14	Маммадова Ф.	82
Кравцов А.А.	129	Мамонтов К.М.	10
Крестова А.Н.	75, 81	Мариковская С.М.	131
Кривоколыско С.Г.	57	Маркин Г.В.	60, 92, 93
Кроткий И.И.	58, 103	Марфин Ю.С.	20, 65, 75
Крупин А.С.	16	Масленникова И.Г.	24
Крылов М.С.	89	Матвеев Е.Ю.	139
Крюкова О.В.	154	Медков М.А.	72
Ксенофонтов А.А.	53, 75, 81	Мельников А.А.	33, 35, 36
Ксенофонтова К.В.	75, 81	Мельников А.Р.	35
Кубасов А.С.	89, 95, 96	Мельников М.Я.	106
Кудина П.И.	71	Мельникова Е.Д.	25
Кудрякова Н.О.	53	Мерещенко А.С.	107
Кузнецов Д.Р.	76	Меркулов Е.Б.	176
Кулиев К.А.	144, 145, 146	Меркулова И.А.	69
Кулиева Н.М.	86	Мещерякова В.А.	36
Кулясов А.Н.	90	Минин В.В.	170
Куранова Н.Н.	102, 148, 154	Мирочник А.Г.	8, 24, 27
Курбангалиева А.Р.	61, 76, 154	Михайлов А.К.	158
Куропатов В.А.	92	Михейкин А.С.	128
Курочкин И.О.	57	Михейлис А.В.	35
Курявый В.Г.	160	Мишуринский С.А.	77, 78, 80
Лаврова М.А.	77, 78, 80	Мозгова В.А.	45, 53
Лазаренко В.А.	14	Молева Н.В.	20
Лапгаш Н.М.	116	Молчанов Е.Е.	65, 75, 81
Латушко Е.П.	42	Мороз Я.А.	94
Левченко А.Г.	57	Москалев М.В.	67
Летовальцев А.О.	133	Муродов С.С.	99, 164
Лидер Е.В.	13, 50	Набиев А.А.	68
Лисичников А.Е.	9	Нагиев Х.Дж.	82
Лисовенко А.С.	71	Назаренко М.А.	26

СПЕКТРОСКОПИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Насонова М.С.	25	Сагдеев Д.О.	16
Нелюбина Ю.В.	127, 173	Саенко Н.С.	160
Никовский И.А.	127, 173	Сайтов Я.Э.	107
Николаев А.А.	30, 157	Салищева О.В.	177
Новиков М.В.	34	Салюлев А.Б.	97
Новоженков В.А.	28	Самойлова М.А.	110
Новрузова Н.А.	143	Самофалова Т.В.	137
Нуридинов У.У.	119	Санженакова Е.А.	13
Овченкова Е.Н.	45, 53	Сарнит Е.А.	25
Опра Д.П.	160	Сафиуллина Э.С.	173
Офлиди А.И.	26	Седакова Т.В.	8
Панина М.В.	73	Семенов В.Н.	137
Панков И.В.	161	Семешкина Д.Д.	63
Панченко А.А.	157, 158	Сиддикова К.Т.	164
Папезжук М.В.	59, 105, 151	Сидоров А.А.	40
Пашаева К.Д.	66	Синоцко А.Э.	57
Пащевская Н.В.	56, 69	Сиротин М.А.	77, 78, 80
Петров Н.Н.	166, 167	Скатова А.А.	67
Петроченкова Н.В.	8, 27	Скорикова Э.С.	56
Пикалов Д.О.	160	Слободюк А.Б.	176
Пилунова Е.М.	59, 105	Смагин В.П.	28
Пименов О.А.	102	Сманова З.А.	22, 68, 119, 124
Пискунов А.В.	46, 52	Смирнов Е.П.	148
Поздняков И.П. 13, 33, 34, 35, 36, 37, 38,	41	Смирнова Е.А.	39
Полухин М.С.	95	Смирнова К.С.	13, 50
Полякова С.К.	54	Смолянинов И.В.	66
Полянская В.А.	84	Снытникова О.А.	34, 37, 41
Полянская Н.А.	79, 84	Соколов М.Е.	156, 157, 158
Поморцева Н.П.	66	Старостин Р.О.	106
Попов Л.Д.	114, 120, 135, 140, 174	Стеблевская Н.И.	72
Попова Т.В.	100, 109	Стручева Н.Е.	28
Раббаниева Э.С.	61, 154	Суджаев А.Р.	142
Разгоняева Г.А.	134	Сухих Т.С.	42
Ракша Е.В.	111	Таримова Л.Р.	136
Ривас Д.А.	21, 104	Тимербаева Г.Р.	61
Рогожин А.Ф.	11, 12	Тимонов А.М.	98
Родина Т.А.	175	Ткаченко И.А.	160
Родионов А.А.	76	Тонкова А.А.	178
Родригес Пинедра Р.А.	96	Торамбетов Б.С.	99
Романенко Ю.Е.	148	Третьякова Г.О.	8
Ротов А.В.	170	Туполова Ю.П.	103, 114, 132, 135, 140
Рузиева Б.Ю.	165	Туровский Н.А.	111
Румянцев Р.В.	54, 138	Тютерева Ю.Е.	34, 37, 41
Русских А.А.	57	Уголкова Е.А.	170
Рыжакова Н.В.	62	Усачева Т.Р.	148, 154
Савинкина Е.В.	89, 95, 96	Усманова Х.У.	22
Савков Б.Ю.	42	Уточникова В.В.	18, 19
Савченко В.Д.	29	Фальчевская А.С.	148
		Федин В.П.	7

АЛФАВИТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Федоренко Е.В.....	8	Чернышова А.В.....	30
Федунов Р.Г.	33, 122	Четверикова В.А.	135
Федюшкин И.Л.	67	Чигорина Е.А.	57
Феоктистова А.В.	80	Чистяков А.С.....	40, 134
Филимонов Е.С.....	59, 105	Чырагов Ф.М.....	82, 91, 141, 142
Фирсов И.Е.	174	Шамилов Р.Р.	16
Фрейдзон А.Я.	106	Шаповалов Ю.А.....	162
Хабибрахманова А.М.....	61	Шишов А.С.	8
Хакина Е.А.	127	Шмаков И.А.	28
Харламова Т.В.	162	Шмелёв М.А.....	40, 134
Хоан Л.Т.....	61	Шурыгин А.В.	21
Храпунов А.Т.	167	Щеглова Н.В.	100, 109
Хризанфоров М.Н.	153	Щербаков И.Н.	58, 103, 114, 132, 135, 140, 174
Худоба Д.М.....	111	Эюбова Э.Дж.....	82
Цай И.Е.....	38	Ю В.К.....	70, 88
Царюк В.И.....	29	Юдин И.И.	139
Целых Л.О.....	19	Юрьев А.А.....	110
Цыганов А.Р.....	49	Яблонский И.В.....	152
Цыганок Е.П.	159	Якупов Р.П.	152, 155
Цымбалист М.М.	110	Якушев И.А.	73
Чальцев Б.В.....	14	Янбарисова Я.Ф.	79
Чегерев М.Г.	47	Яруллин Д.Н.....	102
Червонова У.В.	44, 45	Яхшиева З.З.....	119
Черныш Ю.Е.....	172		