

Всероссийская конференция



2025
Николаевские
чтения

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

20 – 23 августа 2025

Новосибирск

Всероссийская научная конференция «Николаевские чтения 2025», прошедшая в честь академика А. В. Николаева – основателя и первого директора Института неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН: Сборник тезисов, Новосибирск, 2025.

ISBN 978-5-90168-856-4

Сопредседатели конференции

Брылев К.А., д.х.н., профессор РАН, директор ИНХ СО РАН

Федин В.П., академик РАН

Ученый секретарь оргкомитета

Артемьев А.В., д.х.н.

Организационный комитет

Гайфулин Я.М., к.х.н.

Гущин А.Л., д.х.н.

Коваленко К.А., к.х.н.

Конченко С.Н., д.х.н.

Дыбцев Д.Н., д.х.н., профессор РАН

Коренев С.В., д.х.н., профессор

Соколов М.Н., д.х.н., профессор РАН



ИНХ СО РАН

Соорганизаторы конференции



СО РАН



РХО

РОССИЙСКОЕ ХИМИЧЕСКОЕ ОБЩЕСТВО
ИМЕНИ Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА
ОСНОВАНО В 1868 Г.

**Научный совет РАН по
неорганической химии**

ПАРТНЕРЫ КОНФЕРЕНЦИИ



О компании

ООО «ГТК Синтез» является специализированным поставщиком аналитического и общелабораторного оборудования с многолетним опытом. В связи с введёнными в отношении России санкциями, целью нашей компании является достойное импортозамещение.

Компания придерживается концепции внедрения передового аналитического оборудования в научные центры и технологические производства.

Направления деятельности и услуги:

- Аналитические приборы и оборудование спектрального исследования элементного состава (искровые оптические эмиссионные спектрометры, элементные анализаторы CS и ONH).
- Оборудование для атомной спектроскопии (атомно-абсорбционные спектрометры, ИСП-ОЭС).
- Оборудование для масс-спектрометрического анализа (ICP-MS, GC-MS, LC-TQ, MALDI-TOF).
- Оборудование для хроматографии (газовая, жидкостная, ионная).
- Оборудование для молекулярной спектроскопии (спектрофотометры, спектрофлуориметры, ИК-Фурье спектрометры, рамановские спектрометры).
- Рентгенофлуоресцентные спектрометры (настольные и портативные), дифрактометры.
- Анализаторы размера частиц, анализаторы порошков (насыпная плотность, текучесть, дисперсность, однородность и т.д.), анализ удельной поверхности порошков, пористости.
- Электронная сканирующая микроскопия.
- Сушильные шкафы, муфельные печи, климатические камеры и др.
- Боксы II "А", "В" 2 класса биологической безопасности.
- Лабораторная мебель, вытяжные системы.
- Общелабораторное оборудование и пробоподготовка: микроволновые системы разложения проб; системы микроволнового синтеза, системы кислотного разложения проб; измельчение и рассев; аналитические весы и др.



Подробнее о ГТК Синтез



Квадрупольный масс-спектрометр с индуктивно-связанной плазмой ICP-MS SQ 9000 Angelia Scientific



Атомно-абсорбционный спектрометр Beijing Haiguang Instrument GGX-910



Газовый хроматомасс-спектрометр GC-MS 1000 Hexin



Микроволновая система синтеза Preekem Nova 2S



Универсальный настольный рентгенофлуоресцентный спектрометр X-Calibur



Анализатор размера и формы частиц Bettersizer S3 Plus



Сканирующий электронный микроскоп KYKY-EM8100 FEG-SEM



Микроволновая система разложения проб Preekem Torrex+



Спектрометр с индуктивно-связанной плазмой Гранд-ИСП



Вместе создаем лучшее будущее для людей и планеты

СИБУР – это:

- более 20 промышленных предприятия по переработке побочных продуктов добычи нефти и газа и другого углеводородного сырья в продукты с высокой добавленной стоимостью
- более 11 миллионов тонн нефтехимических производственных мощностей
- более 60 стран экспорта
- 10 научно-технических центра
- более 5000 новых сотрудников ежегодно, из них 1500 молодых специалистов
- один из ТОП-10 лучших работодателей по версии Head Hunter



**Сплочённая
команда**



**Каждый день
становимся лучше**



**Безопасность
без компромиссов**



Умный результат



Взаимоуважение



Партнерство

Центр малотоннажной химии

на территории Промышленного парка
Томской области



парк опытно-
промышленных
химических
установок



малотоннажные
химические
производства



эксплуатационный
блок



корпус особо
чистой химии
для радио-
электроники



корпус работы
с прекурсорами

5

га, площадь
проектируемого
парка составляет

1

млрд Р,
инвестиции
в проект



ect-center.com

Томск

Московский тракт, 57
+7 (3822) 909-969



ect-m.com

Новосибирск

ул. Мусы Джалиля, д. 13, оф. 1
+7 (383) 373-20-43



Эффективное решение инжиниринговых задач

для химической промышленности

Пилотирование

Центр малотоннажной химии

Механика

ТГУ

Инжиниринговый химико-технологический центр



продвинутая
аналитика



научно-
исследовательские
работы



сопровождение
бизнес-проектов



масштабирование
химических
технологий



создание и запуск
химических
производств



создание опытно-
промышленных
установок



ИХТЦ обеспечивает комплексный процесс внедрения химических технологий

С 2017 года ИХТЦ регулярно входит в тройку лучших инжиниринговых центров России по рейтингу НТИ РФ

150⁺

специалистов
в команде

40⁺

проектов в работе

10⁺

малотоннажных
производств ежегодно

3

производственные
площадки



ИХТЦ
МЕХАНИКА



Изготовление уникального комплексного оборудования
для химических производств и лабораторий

лабораторные, опытно-промышленные установки, стенды, реакторы, автоклавы, комплектующие и арматура из разных материалов, включая специальные сплавы и стекло, по индивидуальным требованиям заказчика



Разработка собственных технических решений
для последующей реализации

КИПиА, отдельные узлы реакторного оборудования и т. п.



Конструкторский отдел и собственное
механическое производство



ИХТЦ
ПИЛОТИРОВАНИЕ



Создание и эксплуатация пилотных установок,
строительно-монтажные и пусконаладочные работы



Авторское сопровождение организации
химических производств



Подбор оборудования
для новых технологических процессов



Оптимизация технологических схем



Масштабирование химических технологий



Добро пожаловать в официальный Telegram-канал ДИАЭМ!

Life sciences, биотехнология и аналитическая химия

- Новости о новинках лабораторного оборудования
- Анонсы семинаров и конференций
- Интересные научные факты
- Интервью с экспертами
- Специальные акции и промокоды



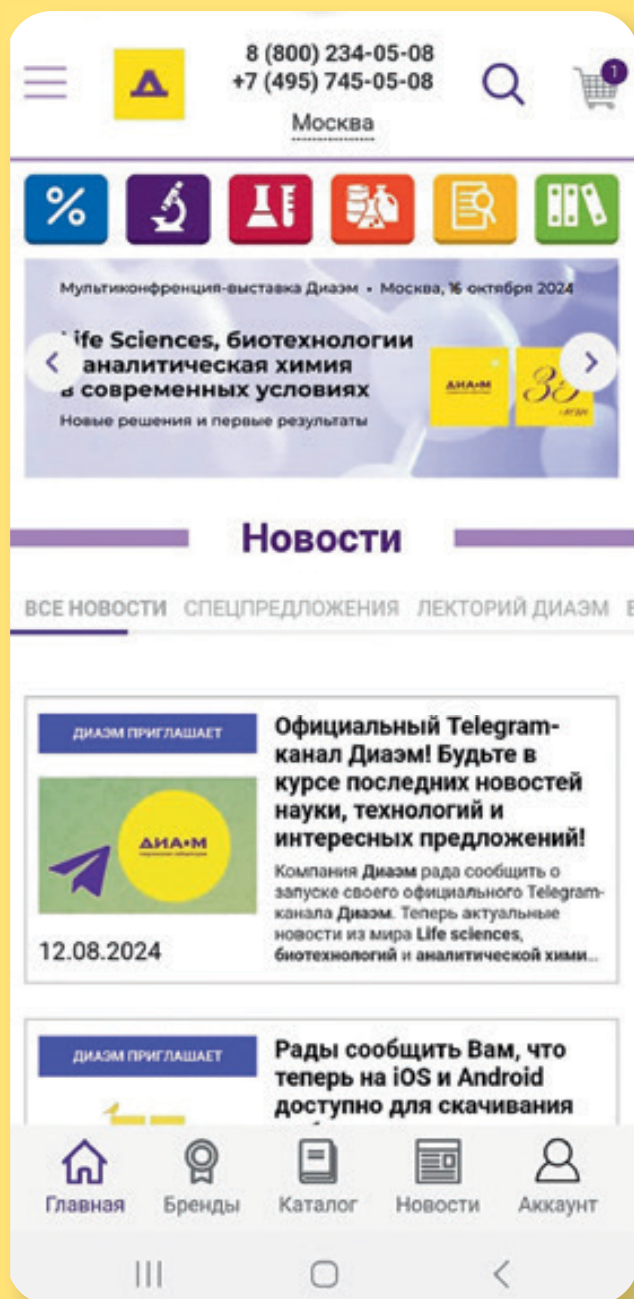
**присоединиться
к каналу ДИАЭМ**



Подписывайтесь и будьте в центре научных событий вместе с ДИАЭМ!

Мобильное приложение Диаэм

на iOS и Android доступно для скачивания
Life sciences, биотехнология и аналитическая химия



Легко!

- Искать интересующее Вас оборудование, реактивы и расходные материалы
- Проверять наличие на складе
- Сделать заказ
- Отслеживать его выполнение

Скачать приложение можно по QR-коду.

Пленарные доклады

Галогенная связь в координационной химии: некоторые новые результаты

С. А. Адонин^{а,б}

^аИНХ СО РАН, пр. Лаврентьева 3, Новосибирск 630090

^бФИЦ ИриХ СО РАН, ул. Фаворского 1, Новосибирск 630090

adonin@niic.nsc.ru

Галогенная связь (ГС) – специфический вид нековалентных взаимодействий, в которых атомы галогена выступают в необычной для них роли акцептора неподеленной электронной пары. Это явление, хотя и было известно давно, изучается систематически лишь на протяжении последних двух десятилетий. Особый интерес оно представляет в контексте современной координационной химии.

В докладе будут представлены результаты, полученные нашей научной группой на протяжении последних лет. Все они связаны с изучением ГС в нескольких подклассах координационных соединений – галогенометаллатах, металл-органических координационных полимерах, а также комплексах с полииодаренсодержащими лигандами.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект 23-73-10054).

D-π-A молекулы в роли лигандов для люминесцентных комплексов переходных металлов

Е. В. Грачева

*Институт химии, С.Петербургский государственный университет, Университетский
пр. 26, С.Петербург 198504
e.grachova@spbu.ru*

Комбинация в одной молекуле электронодонорной и электроноакцепторной групп, через сопряженный π-линкер, приводит к созданию системы «донор-линкер-акцептор» или D-π-A, которая предназначена для процесса переноса заряда при фотовозбуждении. Несомненным преимуществом D-π-A соединений является высокая чувствительность к природе каждого компонента (донора, акцептора и π-линкера), что открывает широкие возможности для молекулярного дизайна, направленного на контроль фотофизических свойств.

Объединение свойств донорного сайта и электронодонорной группы в одном фрагменте позволяет использовать D-π-A системы как лиганды для комплексов переходных металлов, что, в свою очередь, позволяет преобразовывать эффективные синглетные молекулярные эмиттеры в триплетные.

В докладе обсуждается дизайн D-π-A лигандов, несущих алкинильную группу в качестве электронодонорного фрагмента и фосфониевую, фосфиноксидную или пиридониевую группы в качестве электроноакцепторного фрагмента, и фотофизические свойства комплексов Au(I)[1,2], Au(III)[3,4] и Pt(II)[4–9] с этими лигандами.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 24-13-00024) и с использованием оборудования Ресурсных центров Научного парка СПбГУ: «Магнитно-резонансные методы исследования», «Методы анализа состава вещества», «Рентгенодифракционные методы исследования вещества», «Оптические и лазерные методы исследования вещества», «Вычислительный центр», «Криогенный центр».

- [1] S. Petrovskii, A. Paderina, A. Sizova, E. Grachova, *Inorg. Chem.* **2023**, 62, 5123.
- [2] S. Petrovskii, A. Petrovskaiia, A. Sizova, V. Sizov, E. Grachova, *Chempluschem* **2023**, 88, e202300155.
- [3] M. Luginin, D. Snetkov, A. Sizova, A. Paderina, V. Sizov, E. Grachova, *Dalt. Trans.* **2025**, 54, 2950.
- [4] M. Luginin, A. Paderina, A. Sizova, E. Tupikina, E. Grachova, *Molecules* **2025**, 30, 2434.
- [5] A. Paderina, S. Slavova, S. Petrovskii, E. Grachova, *Inorg. Chem.* **2023**, 62, 18056.
- [6] A. Petrovskaiia, S. Petrovskii, A. Sizova, V. Sizov, A. Paderina, C. Müller, E. Grachova, *Organometallics* **2024**, 43, 2495.
- [7] E. Grachova, A. Paderina, A. Sizova, *Chem. – A Eur. J.* **2024**, 30, e202402242.
- [8] A. Paderina, S. Slavova, E. Tupikina, D. Snetkov, E. Grachova, *Inorg. Chem.* **2024**, 63, 17548.
- [9] D. Snetkov, M. Luginin, T. Gerasimova, A. Paderina, E. Grachova, *Inorg. Chem.* **2025**, 64, 8565.

Мономолекулярные магниты на основе комплексов диспрозия: синергия между экспериментом и квантовой химией

Н. П. Грицан, А. А. Дмитриев

ИХКГ СО РАН, ул. Институтская 3, Новосибирск 630090

gritsan@kinetics.nsc.ru

Лантаноиды имеют фундаментальное значение в современной химии и материаловедении. В частности, лантаноиды стали важными компонентами функциональных молекулярных магнитных материалов из-за их больших магнитных моментов, большой анизотропии и медленной релаксации намагниченности [1]. Уже получен одноионный магнит на основе металлоцена диспрозия с температурой блокировки намагниченности выше 77 К [2]. Целенаправленный поиск новых материалов требует использования большого количества экспериментальных и теоретических методов. При этом существенно возросла роль квантовохимических расчетов, которые позволяют достичь детального понимания магнитных свойств новых материалов и связать эти свойства с электронной и молекулярной структурой.

В случае лантаноидов корректный учет релятивистских эффектов и многоконфигурационной природы состояний имеет первостепенное значение. Поэтому расчеты проводили высокоразрешенными методами SA-CASSCF, сопровождаемыми учетом спин-орбитальной связи (SOC) вне рамок теории возмущения.

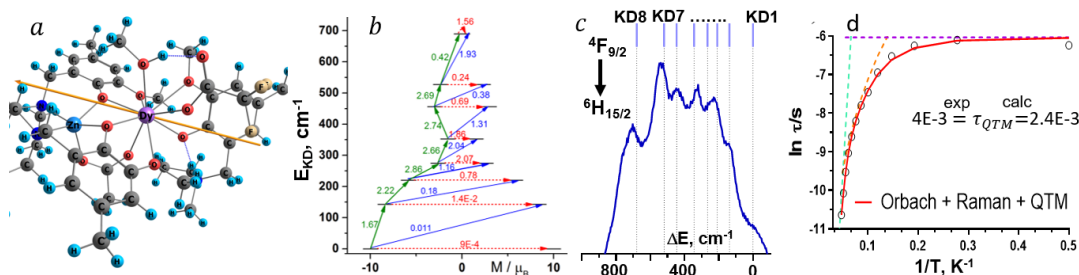


Рис. 1. Структура комплекса и ось легкого намагничивания (а), барьер блокирования намагниченности (b), участок полосы люминесценции (с), кинетика затухания намагниченности для динуклеарного комплекса $\{Dy^{III}_2Zn^{II}\}$ (d).

Результаты расчетов, а именно волновые функции и энергии магнитных подуровней (Рис. 1b), использовали для расчета магнитной восприимчивости и намагниченности, параметров спин-гамильтониана для псевдо-спиновых состояний, матричных элементов переходных магнитных моментов между магнитными подуровнями с наименьшей энергией, для оценки динамики релаксации намагниченности, в том числе времени туннелирования намагниченности (Рис. 1d). Все это позволяет детально понять и объяснить статические и динамические магнитные свойства, что будет продемонстрировано с использованием экспериментальных результатов наших коллег [3,4] и литературных данных.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 22-13-00077-П).

[1] *Lanthanides and Actinides in Molecular Magnetism*, Eds. R.A. Layfield, M. Murugesu, Wiley, Weinheim, Germany, **2015**.

[2] F.-S. Guo, B.M. Day, Y.-C. Chen et al., *Science*, **2018**, 362, 1400-1403.

[3] A. Zabala-Lekuona et al., *Dalton Trans.*, **2024**, 53, 7971-7984.

[4] N.G. Osipov et al., *Inorg. Chem. Front.*, **2025**, 12, 2092-2102.

Комплексы металлов для литографии высокого разрешения

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

ИОНХ РАН, Ленинский пр. 31, Москва 119991

mkiskin@igic.ras.ru

Современная микроэлектроника тесно связана с развитием подходов к получению электронных компонент и сложных интегральных схем, получаемых методами фотолитографии и легирования. Бурное развитие электроники определило необходимость перехода интегральных схем устройств на наноуровень, а внедрение интегральных схем с высокой плотностью компонент способствует ускорению и совершенствованию электронных технологий. В фотолитографии миниатюризация схемы напрямую зависит от длины волны излучения, переход от видимого света к глубокому ультрафиолету (DUV) позволили разрабатывать интегральные схемы с топологией 100–200 нм, а внедрение экстремального ультрафиолета (EUV) приблизило получение технологических узлов размером 5 нм и менее. Переход на наноуровень предъявляет свои требования к методу, чистоте процесса и выбору фоторезиста – ключевого компонента в процессе литографии. Фоторезист представляет собой материал, который под воздействием света селективно формирует заготовку-маску, на основе которой, методом обратной литографии (напыление, электроосаждение) формируют интегральную схему. В качестве компонент пленки могут быть использованы металлоорганические или координационные соединения, способные разлагаться до оксидов в условиях DUV и EUV, формируя полупроводниковый фоторезист. Перспективность использования этого подхода обусловлена более высоким сечением атомного фотопоглощения металлов в сравнении с элементами органических фоторезистов, для атомов цинка и меди оно превышает в разы, для олова и сурьмы - на порядок.

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

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

Фотокатализаторы для преобразования солнечной энергии на основе комплексных соединений переходных металлов

Е.А. Козлова

ФИЦ ИК СО РАН, пр. Лаврентьева 5, Новосибирск 630090

kozlova@catalysis.ru

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

В последнее время больше внимание исследователей привлекает графитоподобный нитрид углерода $g\text{-C}_3\text{N}_4$, который обладает свойствами полупроводника с шириной запрещенной зоны 2.7 эВ [3]. Одним из распространенных методов повышения активности $g\text{-C}_3\text{N}_4$ является нанесение металлических сокатализаторов, что приводит к пространственному разделению электрон-дырочных пар. Традиционно в качестве сокатализаторов используются благородные металлы и их соединения, особенно металлы платиновой группы. Соответственно, возникает задача создания активных фотокатализаторов с низким содержанием благородных металлов, что может быть достигнуто за счет высокой дисперсности частиц сокатализатора и их взаимодействия с носителем.

Так, было показано, что осаждение платины из лабильных нитратных либо карбонатных комплексов позволяет получать фотокатализаторы $\text{Pt}/g\text{-C}_3\text{N}_4$, высокоактивные в получении водорода при массовой доле платины до 0.1% [4,5]. Аналогичные подходы были применены и при синтезе фотокатализаторов $\text{Rh}/g\text{-C}_3\text{N}_4$ и $\text{Pd}/g\text{-C}_3\text{N}_4$ [6]. В лекции будут рассмотрены подходы к применению комплексных соединений как металлов платиновой группы, так и соединений никеля и кобальта для синтеза высокоактивных фотокатализаторов образования водорода и восстановления углекислого газа.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект 24-43-03010).

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

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

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

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

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

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

Применение ЯМР спектроскопии твердого тела для анализа фазового состояния и динамики в сложных многокомпонентных системах

Д.И. Колоколов

ФИЦ ИК СО РАН, пр. Лаврентьева 5, Новосибирск 630090

daniil.kolokolov@gmail.com

Разработка современных материалов в значительной степени зависит от детального понимания их организации на молекулярном уровне. Поэтому крайне важно предоставлять такую информацию, используя эффективный набор экспериментальных инструментов. Твердотельная ЯМР спектроскопия в целом, а в особенности на ядрах дейтерия (^2H ЯМР) - это надежный и эффективный метод исследования молекулярной структуры, динамики и фазового поведения в сложных гетерогенных системах. В данной работе будут показаны основные особенности метода и представлен ряд характерных примеров, показывающих различные стратегии применения. Так, будут показаны возможности характеристики молекулярной подвижности и установления механизма селективного разделения углеводородных смесей микропористыми молекулярными ситами, показаны возможности характеристики твердых кислотных катализаторов, а также фазового поведения и ионной подвижности в ионных жидких электролитах [1] и твердых протонных проводниках.

Макроциклические фосфиноксиды - новые лиганды для синтеза люминесцентных комплексов марганца(II)

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

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

elli@iopc.ru

Люминесцентные комплексы марганца(II) с органическими лигандами привлекают внимание исследователей в течение последних десятилетий благодаря интригующим оптическим, электронным, механическим, термическим и магнитным свойствам [1,2]. При этом относительно низкой стоимости и токсичности они демонстрируют высокую квантовую эффективность излучения и долгоживущую фосфоресцентную эмиссию, сопоставимую с комплексами на основе благородных металлов, таких как иридий(III), платина(II). Природа излучения комплексов марганца(II) определяется типом полиэдра, формируемого лигандным окружением. В нашей работе для конструирования люминесцентных комплексов марганца впервые предлагаются оксиды макроциклических аминометилфосфиновых лигандов, содержащие по четыре фосфорильные группы (рис.1). В зависимости от размера макроцикла, P=O фрагменты по-разному предорганизованы для комплексообразования, что обеспечивает вариативность типов координации с ионом марганца, величин хелатных углов и координационных полиэдров. Кроме того, введение дополнительных донорных центров на периферию лиганда, способных участвовать в координации, также может влиять на структуру и люминесценцию комплексов.

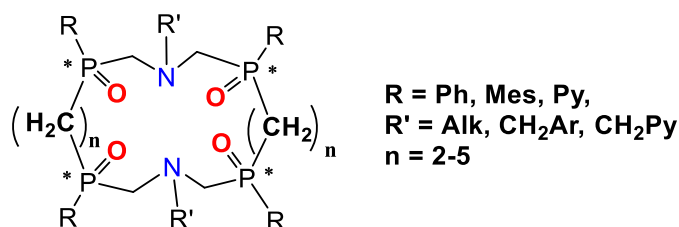


Рисунок 1. Типы макроциклических лигандов для синтеза люминесцентных комплексов марганца(II).

В докладе будут обсуждены методы синтеза таких лигандов и их структура, а также подходы к синтезу и выделению их комплексов с галогенидами марганца(II). Также будут обсуждены люминесцентные характеристики образующихся комплексов и обозначены перспективы их применения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного Фонда и Академии наук Республики Татарстан (проект № 25-23-20201)

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

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

Дизайн и тонкая настройка характеристик донорно-акцепторных хромофоров на основе комплексов металлов с редокс-активными лигандами

А. В. Пискунов

ИМХ РАН, ул. Троицкая 49, Нижний Новгород 603137

pial@iomc.ras.ru

Современные разработки в области органической электроники все чаще востребуют так называемые «пуш-пульные» хромофорные соединения, содержащие органические донорные и акцепторные фрагменты, связанные между собой посредством сопряженных π -мостиков (D- π -A). Такие красители активно используются в дизайне различных люминофоров и нелинейно-оптических материалов, а также для создания оптических преобразователей энергии - органических фотовольтаических ячеек и светоизлучающих диодов. Альтернативный подход к химическому конструированию подобных пигментов — это координационные соединения, включающие одновременно донорные и акцепторные лиганды, связанными через катион-комплексобразователь (D-M-A). Сборка таких хромофоров осуществляется методами координационной химии, что позволяет быстро получать серии соединений и точно настраивать энергию граничных орбиталей. Диапазон рабочих длин волн электромагнитного излучения при этом может охватывать УФ, видимую и ближнюю ИК-области.

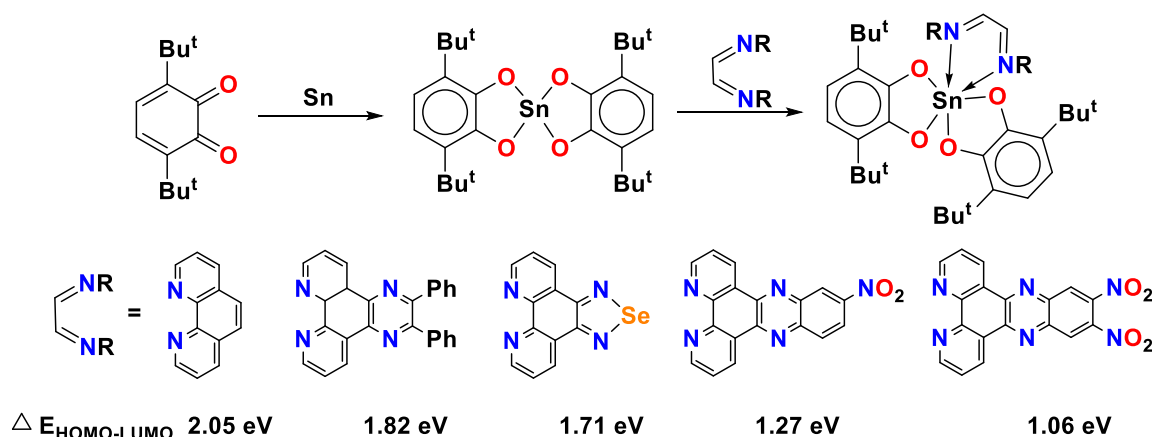


Рис. 1. Схема синтеза комплексов олова с контролируемой энергией переноса заряда

В докладе сообщается о молекулярном дизайне координационных соединений, включающих донорные катехолатные и акцепторные дииминовые лиганды. Рассматривается стратегия настройки энергии переноса заряда лиганд - лиганд посредством модификации координационного полиэдра, варьирования электронных характеристик органических лигандов и выбора природы комплексобразователя. В качестве объектов исследования выступают представители ряда переходных и непереходных металлов, что позволяет продемонстрировать универсальность и эффективность предложенных подходов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект 22-13-00351-П).

Комплексообразование с пероксидом водорода

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

ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский проспект 31. Москва 119991
prikhman@gmail.com

Координация пероксида водорода металлоцентром, атомом железа(III) (Compound 0) является первой стадией ферментативного цикла каталаз и пероксидаз. Молекулярный механизм этого взаимодействия до конца не исследован, поскольку Compound 0 – короткоживущее соединение, быстро претерпевающее превращения в ходе ферментативного цикла, поэтому его строение до сих пор не охарактеризовано. Синтез и характеристика интермедиатов является признанным подходом при изучении механизмов каталитических реакций. Однако синтез комплексов с пероксидом водорода осложняется тем, что вследствие слабо выраженных основных свойств пероксид водорода – слабо координирующий лиганд, в равновесных условиях не образующий комплексов в большинстве полярных растворителей, в том числе, в водных растворах. Поэтому число охарактеризованных комплексов с пероксидом водорода ограничено отдельными примерами.

В данной работе разработан новый способ получения комплексов с пероксидом водорода, основанный на использовании безводного чистого пероксида водорода в качестве как растворителя, так и лиганда [1]. В качестве среды для получения комплексов с пероксидом водорода можно также использовать диэтиловый эфир, который при смешивании с пероксидом водорода уступает последнему в координирующей способности за счет образования с ним водородных связей, что приводит к повышению основности H_2O_2 и снижению таковой для Et_2O . Взаимодействие пероксида водорода с координационно ненасыщенными соединениями олова(IV), устойчивыми в среде пероксида водорода и не вызывающими его разложение, приводит к образованию соответствующих комплексов с пероксидом водорода, что подтверждается результатами ЯМР ^{119}Sn и ^{17}O спектроскопии. Предложено использовать 18-краун-6 эфир для кристаллизации комплексов с пероксидом водорода. Структурно охарактеризовано 9 новых комплексов олова(IV) с пероксидом водорода. Установлено, что координированная с атомом олова(IV) молекула пероксида водорода образует водородные связи как донор двух протонов, в то время как молекула 18-краун-6 выполняет роль второй координационной сферы, стабилизируя комплекс посредством водородных связей.

По результатам DFT-расчётов установлена прямая корреляция между суммарной энергией двух водородных связей, образованных лигандом H_2O_2 , и расстоянием $\text{Sn}-\text{O}$, отвечающему координационной связи: большая суммарная энергия водородных связей соответствует меньшему расстоянию $\text{Sn}-\text{O}$. Это свидетельствует о синергетическом (кооперативном) эффекте, при котором водородные связи не только сами стабилизируют кристаллическую структуру, но и усиливают координационное взаимодействие между атомом олова(IV) и пероксидом водорода [1].

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект 22-13-00426-П).

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

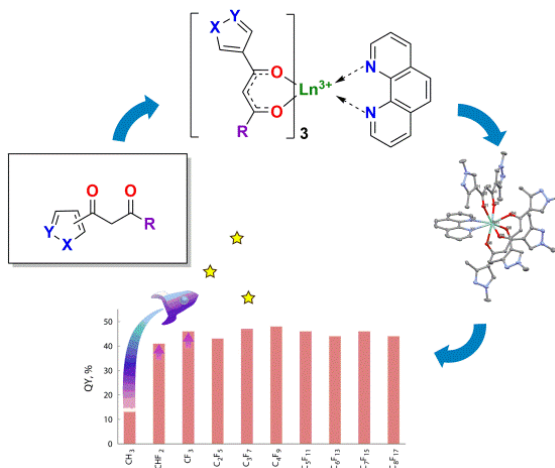
Гетероатомные и гетероциклические 1,3-дикетонаты лантаноидов - строение и люминесцентные свойства.

И.В. Тайдаков^a, М.Т. Метлин^a, Д.А. Метлина^a, В.М. Коршунов^a, Т.А. Поликовский^a,
В.Е. Гончаренко^a, Т.С. Станкевич^{a,б}

^a Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Ленинский пр-т, 53, Москва 119991

^б Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Ленинский пр-т, 47, Москва 119991

taidakov@gmail.com



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

Введение различных гетероциклических фрагментов или гетероатомных заместителей в молекулы дикетонов позволяет в широких пределах варьировать их электронные и стерические свойства, регулировать комплексообразующую способность таких лигандов. Все это, в свою очередь, влияет на молекулярное строение образующихся комплексов, и опосредованно – на пути миграции энергии электронного возбуждения в этих системах. Таким образом, небольшие вариации химической структуры лигандов могут оказывать существенное влияние на эффективность люминесценции образующихся комплексов.

В докладе будут подробно рассмотрены различные типы структурной модификации 1,3-дикетонатных лигандов и их влияние на фотофизические свойства получаемых комплексов. Также будет рассмотрено влияние этих модификаций на люминесцентные свойства нейтральных координационных соединений некоторых трехвалентных лантаноидов и особенности механизмов передачи энергии в них применительно к созданию эффективных люминесцентных функциональных материалов.

Работа выполнена при поддержке РФФ (Проект № 25-13-00399).

Координационная химия d¹⁰-металлов с производными пиразола: современные тенденции и вызовы

А. А. Титов, Г. Б. Яковлев, А. П. Ольбрых, О. А. Филиппов, Е. С. Шубина
ИНЭОС РАН, ул. Вавилова 28 стр. 1, Москва 119334
tit@ineos.ac.ru

Изучение координационных соединений металлов 11 группы представляет собой важное и востребованное направление в современной химии. Актуальность этих исследований обусловлена в основном их фотофизическими характеристиками, открывающими широкие возможности для практического использования. Комплексы на основе Cu(I) и Ag(I) находят применение при создании эмиссионного слоя светодиодов (LED), в светоиспускающих электрохимических ячейках, солнечных элементах и фотокаталитических процессах.[1] Особое значение в химии координационных соединений d¹⁰-металлов имеют комплексы с азотсодержащими лигандами, среди которых можно выделить пиразолат-анион. Данный тип лиганда уникален благодаря своей двойной функции: он выступает как мостиковый лиганд и как противоион, что способствует формированию нейтральных комплексов подходящих для создания тонких плёнок. Пиразолат-анион способен образовывать с металлами 11 группы трёхъядерные циклические структуры [MPz]₃, которые при взаимодействии с азот-, сера- и фосфорсодержащими лигандами формируют смешаннолигандные комплексы разнообразного состава, строения и свойств.[2] С другой стороны, трехчленный пиразолатный комплекс является полидентатной кислотой Льюиса, что позволяет образовывать устойчивые межмолекулярные комплексы с различными основаниями, оказывая влияние на их свойства.[3]

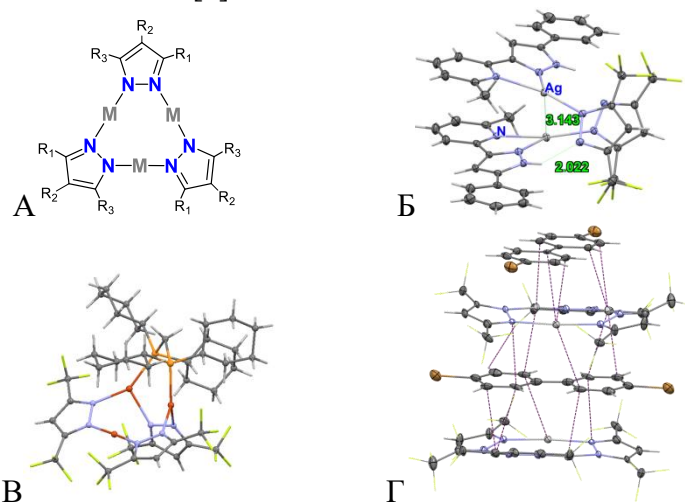


Рис. 1. Структурная формула [MPz]₃ (А), и примеры комплексов, полученных при взаимодействии [MPz]₃ с производными пиразолил-пиридина (Б), бис(фосфино)метана (В) и бифенила (Г)

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект 19-73-20262).

- [1] J. Beaudelot, S. Oger, S. Perusko, T. A. Phan, T. Teunens, C. Moucheron, G. Evano, *Chem. Rev.*, **2022**, 122, 16365.
- [2] K. Baranova, A. Titov, J. Shakirova, V. Baigildin, A. Smol'yakov, D. Valyaev, G. Ning, O. Filippov, S. Tunik, E. Shubina, *Inorg. Chem.*, **2024**, 63, 16610.
- [3] A. Olbrykh, A. Tsorieva, V. Korshunov, A. Smol'yakov, I. Godovikov, A. Korlykov, I. Taydakov, A. Titov, O. Filippov, E. Shubina. *Inorg. Chem. Front.* **2025**, 12, 812.

ЭПР в исследовании функциональных свойств пористых материалов

М. В. Федин

МТЦ СО РАН, ул. Институтская 3а, Новосибирск 630090

mfedin@tomo.nsc.ru

Материалы с характерными размерами пор на нанометровой шкале находят широкое применение в современной химии и науках о материалах. Такие нанопористые материалы используются для решения различных задач сорбции, разделения смесей, катализа, фотокатализа и др. При этом оптимизация их функциональных свойств для целевых приложений остается актуальной проблемой.

Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) является высокоинформативным методом, позволяющим изучать и оптимизировать магнитные, структурные и функциональные свойства наноматериалов. В недавнем цикле наших работ были развиты новые приложения ЭПР к изучению микро/нанопористых сред [1], металл-органических координационных полимеров (МОКП) [2-5], пористых органокремниевых материалов [6-8], пористых жидкостей III рода на основе нано/микрочастиц МОКП в ионных жидкостях и их водных смесях. В частности, были исследованы механизмы сорбции парамагнитных газов в поры МОКП и органокремниевых материалов, оптимизированы сорбенты оксидов азота (NO, NO₂) и способы регенерации данных сорбентов, продемонстрирован потенциал использования нанесенных и сорбированных в поры парамагнитных молекул в качестве кубитов для реализации квантовых вычислений. Кроме того, с использованием инкапсулированного в МОКП спинового зонда изучена стабильность серии пористых жидкостей с участием ZIF-8. В докладе обобщены результаты последних лет по данным направлениям и обсуждены перспективы применения ЭПР спектроскопии в исследовании и дизайне функциональных пористых наноматериалов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект 24-13-00119).

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

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

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

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

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

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

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

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

Сюрпризы циркония в окислительном катализе пероксидом водорода

О. А. Холдеева

Институт катализа СО РАН, пр. Лаврентьева 5, Новосибирск 630090

khold@catalysis.ru

Долгое время считалось, что катализаторы на основе циркония неэффективны в жидкофазных окислительных процессах с участием пероксида водорода из-за низкой Льюисовской кислотности Zr(IV) и его высокой склонности к полимеризации. Однако недавние исследования Zr-содержащих полиоксометаллатов (Zr-POM) [1-4] и металл-органических каркасов (Zr-MOF) [5-7] показали, что Zr(IV) может эффективно активировать H₂O₂ и осуществлять селективное окисление различных органических субстратов (алкенов, спиртов, тиоэфиров и др.). Надежная изоляция атома Zr, реализуемая в Zr-POM, предотвращает полимеризацию активных центров и способствует электрофильной активации H₂O₂. Спектроскопические, кинетические и теоретические исследования выявили существование димерных моно- и дипероксокомплексов {Zr₂(μ-η²:η²-O₂)} и {Zr(μ-η²-O₂)₂}, а также мономерных пероксо- и гидропероксокомплексов {Zr(η²-O₂)} и {Zr(η²-OOH)}. Последние начинают доминировать при большом избытке H₂O₂ и именно они играют решающую роль в каталитических реакциях электрофильного переноса кислорода. Кроме того, Zr(IV) катализирует побочную реакцию - дисмутацию H₂O₂, которая может протекать с образованием синглетного кислорода и/или супероксид-радикалов, в зависимости от структуры катализатора [2]. В ряде случаев это приводит к появлению неожиданной селективности окисления и необычным кинетическим закономерностям. В отличие от Zr-POM, Zr-MOF осуществляют нуклеофильную активацию H₂O₂, в которой ключевую роль играют основные Zr-OH группы, присутствующие в Zr-оксогидроксокластерах [6,7]. Не только непосредственное окружение Zr(IV), но и кислотно-основные равновесия в системе сильно влияют на механизм активации H₂O₂ (гетеролитический/ гомолитический, электрофильный/нуклеофильный). Понимание механизмов реакций окисления позволяет эффективно контролировать их селективность.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект No. 23-13-00156).

- [1] N.V. Maksimchuk, V.Yu. Evtushok, O.V. Zalomaeva, G.M. Maksimov, I.D. Ivanchikova, Yu.A. Chesalov, I.V. Eltsov, P.A. Abramov, T.S. Glazneva, V.V. Yanshole, O.A. Kholdeeva, R.J. Errington, A. Solé-Daura, J.M. Poblet, J.J. Carbó. *ACS Catal.* **2021**, *11*, 10589.
- [2] N.V. Maksimchuk, J. Puiggalí-Jou, O.V. Zalomaeva, K.P. Larionov, V.Yu. Evtushok, I.E. Soshnikov, A. Solé-Daura, O.A. Kholdeeva, J.M. Poblet, J.J. Carbó, *ACS Catal.* **2023**, *13*, 10324.
- [3] N.V. Maksimchuk, S.M. Marikovskaya, K.P. Larionov, A.A. Antonov, M.V. Shashkov, V.V. Yanshole, V.Yu. Evtushok, O.A. Kholdeeva. *Inorg. Chem.* **2023**, *62*, 18955.
- [4] N.V. Maksimchuk, S.M. Marikovskaya, K.P. Larionov, V.Yu. Evtushok, V.V. Yanshole, A.A. Antonov, O.A. Kholdeeva, *Inorg. Chem.* **2024**, *63*, 18043.
- [5] N.V. Maksimchuk, J.S. Lee, M.V. Solovyeva, K. H. Cho, A.N. Shmakov, Yu.A. Chesalov, J.-S. Chang, O.A. Kholdeeva, *ACS Catal.* **2019**, *9*, 9699.
- [6] O.V. Zalomaeva, V.Yu. Evtushok, I.D. Ivanchikova, T.S. Glazneva, Yu.A. Chesalov, K.P. Larionov, O.A. Kholdeeva, *Inorg. Chem.* **2020**, *59*, 10634.
- [7] V.Yu. Evtushok, K.P. Larionov, V.A. Lopatkin, O.A. Stonkus, O.A. Kholdeeva, *J. Catal.*, **2023**, *427*, 115099.

Интермедиаты каталитических процессов с участием элементного фосфора

Д. Г. Яхваров

ИОФХ им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН, ул. Арбузова 8, Казань 420088
yakhvar@iopc.ru

Соединения фосфора на настоящий момент нашли очень широкое применение в качестве компонентов катализаторов химических процессов получения различных практически востребованных органических, неорганических и элементоорганических производных и полимерных материалов. Основным промышленным сырьем для получения фосфорсодержащих соединений является элементный (белый) фосфор, молекула которого представляет собой тетраэдр, в вершинах которого находятся атомы фосфора, получаемый из апатитов или фосфоритов в результате взаимодействия с коксом и кремнезёмом при высоких температурах. Однако, в последнее время значительно возрос интерес к некоторым аллотропным модификациям элементного фосфора, таким как черный фосфор, который является аналогом графена и перспективным материалом для получения активных фото- и электрокатализаторов, а также для создания электронных устройств, обладающих уникальными электронными свойствами [1,2].

В настоящей лекции будут рассмотрены основные интермедиаты каталитических процессов, протекающих с участием элементного (белого, чёрного) фосфора, а именно: процессы селективного раскрытия тетраэдра белого фосфора в координационной сфере комплексов переходных металлов [3,4], реакции с металлоорганическими реагентами, приводящие к образованию связей фосфор-углерод и новых фосфорорганических производных, а также разработанные методы получения активных гомогенных и гетерогенных катализаторов процессов получения молекулярного водорода (HER) и восстановления углекислого газа (CO_2RR) [5-7].

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект 23-13-00427).

- [1] Z. N. Gafurov, A. A. Kagilev, A. O. Kantuyukov, O. G. Sinyashin, D. G. Yakhvarov, *Coord. Chem. Rev.*, **2021**, 438, 213889.
- [2] A. M. Kuchkaev, S. Lavate, A. M. Kuchkaev, A. V. Sukhov, R. Srivastava, D. G. Yakhvarov, *Energy Technology*, **2021**, 2100581.
- [3] D. Yakhvarov, P. Barbaro, L. Gonsalvi, S. M. Carpio, S. Midollini, A. Orlandini, M. Peruzzini, O. Sinyashin, F. Zanolini, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, 45, 4182.
- [4] A. M. Kuchkaev, A. M. Kuchkaev, Kh. R. Khayarov, E. M. Zueva, A. B. Dobrynin, D. R. Islamov, D. G. Yakhvarov, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2022**, e202210973.
- [5] A. M. Kuchkaev, A. M. Kuchkaev, A. V. Sukhov, S. V. Sapparina, O. I. Gnezdilov, A. E. Klimovitskii, S. A. Ziganshina, I. R. Nizameev, I. P. Asanov, K. A. Brylev, O. G. Sinyashin, D. G. Yakhvarov, *Int. J. Mol. Sci.*, **2023**, 24, 3095.
- [6] A. M. Kuchkaev, A. M. Kuchkaev, A. V. Sukhov, S. V. Sapparina, O. I. Gnezdilov, A. E. Klimovitskii, S. A. Ziganshina, I. R. Nizameev, I. R. Vakhitov, A. B. Dobrynin, D. I. Stoikov, G. A. Evtugyn, O. G. Sinyashin, X. Kang, D. G. Yakhvarov, *Nanomaterials*, **2023**, 13, 826.
- [7] I. F. Sakhapov, A. V. Zhurenok, Z. N. Gafurov, D. D. Mischenko, E. E. Aidakov, V. A. Lomakina, A. A. Saraev, E. Yu. Gerasimov, E. A. Kozlova, O. G. Sinyashin, D. G. Yakhvarov, *Int. J. Hydrogen Energy*, **2025**, 152, 150125.

Устные доклады

Металл-органические координационные полимеры лантанидов на основе ацетилен-содержащих и 5-иодизофталатных лигандов.

М.А. Бондаренко,^a Р.В. Редькин,^{a,b} Е.А. Пилюкова^{a,b}

^aИХХ СО РАН, пр. Лаврентьева 3, Новосибирск 630090

^bНГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090

bondarenko@niic.nsc.ru

Химия МОКП интенсивно развивается на протяжении последних двух десятилетий, благодаря чему было получено множество новых перспективных соединений. Возможность направленного дизайна структур, а также варьирования их свойств за счёт выбора металлоцентра и органических лигандов, открывают обширные возможности получения функциональных материалов, обладающих управляемыми каталитическими, сорбционными, оптическими и сенсорными свойствами [1].

В данной работе освещено сразу 2 направления развития химии МОКП: 1. Гетерометаллические f-f координационные полимеры на основе 5-иодизофталата. Полученные соединения интересны с точки зрения возможности «управления» люминесцентными характеристиками за счёт изменения соотношения ионов металлов, что может приводить к получению источников белого излучения [2]; 2. Соединения лантанидов с лигандами, содержащими ацетиленовые группы, например, 5,5'-(бута-1,3-диин-1,4-диил)бис(2-хлорбензоат). Использование для синтеза «жёстких» длинных лигандов должно показать хороший результат в порообразовании, а сопряжённые пи-системы ацетиленовых фрагментов и бензольных колец отличные люминесцентные характеристики, особенно в комбинации с редкоземельными элементами. На данный момент получены структурные данные более 10 координационных полимеров, а их физико-химические свойства изучаются (Таблица 1).

Таблица 1. Координационные полимеры на основе ацетилен-содержащих лигандов. Серии изоструктурных соединений выделены в одном стиле.

	L	La	Tb	Gd	Eu
	Eb2-ClBAH ₂	[La ₂ (DMF) ₄ L ₃]	[Tb ₂ (DMF) ₄ L ₃]	—	[Eu ₂ (DMF) ₄ L ₃]
	Bb2-ClBAH ₂	—	[Tb ₂ (DMF) ₄ L ₃]	[Gd ₂ (DMF) ₄ L ₃]	[Eu ₂ (DMF) ₄ L ₃]
	Bb2-BrBAH ₂	[La ₂ (DMF) ₄ L ₃]	[Tb ₂ (DMF) ₄ L ₃]	[Gd ₂ (DMF) ₄ L ₃]	[Eu ₂ (DMF) ₄ L ₃]

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 24-73-00209).

[1] Yu X., Ryadun A.A., Kovalenko K.A. et al. // Dalt. Trans. **2023**. V. 52. № 25. P. 8695. <https://doi.org/10.1039/D3DT01323E>

[2] Bondarenko M.A., Redkin R. V., Pilyukova E.A. et al. // Inorganics **2025**. V. 13. № 5. <https://doi.org/10.3390/INORGANICS13050154>

Смешаннолантаноидные комплексы с кукурбитурилом: синтез и свойства

И. В. Андриенко, Е. А. Коваленко

ИНХ СО РАН, пр. академика Лаврентьева, 3, Новосибирск 630090

andrienko@niic.nsc.ru

Одна из фундаментальных задач современной супрамолекулярной химии связана с планированием синтеза, исследованием строения и физико-химических свойств новых систем, имеющих полезные для практического применения свойства.

Комплексы лантаноидов обладают рядом интересных спектральных и магнитных свойств. Одной из наиболее перспективных областей практического применения таких соединений может быть использование их в качестве источника белого света. В растворах катионы лантаноидов образуют комплексы с большим координационным числом и разнообразным координационным окружением. Большие скорости обмена лигандов затрудняют выделение этих комплексов в твёрдую фазу, особенно из водных растворов. Успешным способом решения этой проблемы может быть использование хелатного или макроциклического эффектов. В представленной работе применён супрамолекулярный подход с использованием органического кавитанда – кукурбит[6]урилы, состоящего из 6 гликольурильных фрагментов, соединённых между собой метиленовыми мостиками. Молекула кукурбит[6]урилы по форме представляет полый бочонок в плоскости дна и крышки (порталов) которого располагаются атомы кислорода карбонильных групп. Уникальное сочетание отрицательно заряженных порталов и жёсткой гидрофобной внутренней полости определяет их координационные возможности по отношению к комплексам металлов.

В результате взаимодействия смеси нитратов лантаноидов и кукурбит[6]урилы были получены акванитратокомплексы с двумя- (**1-8**) и тремя- (**9-12**) разными лантаноидами в составе супрамолекулярных соединений с кукурбит[6]урилом. Рентгеноструктурное исследование показало, что эти соединения имеют следующие составы **1-8** $[\{Ln^1_mLn^2_n(H_2O)_5(NO_3)_2\}CB[6]](NO_3)_4 \cdot HNO_3 \cdot xH_2O$ ($Ln^1=Dy$, $Ln^2=Pr$ (**1**), Nd (**2**), Sm (**3**), Gd (**4**), Tb (**5**), Ho (**6**)) и $2[Ln^1_mLn^2_n(H_2O)_8](NO_3)_3 \cdot CB[6] \cdot 2HNO_3 \cdot yH_2O$ ($Ln^1=Dy$, $Ln^2=Er$ (**7**), Yb (**8**)) и **9-12** $[\{Dy_mEu_nTb_k(H_2O)_5(NO_3)_2\}CB[6]](NO_3)_4 \cdot HNO_3 \cdot zH_2O$. Чистота цвета соединений **4**, **6** и **11** очень близка к нулю, поэтому они хорошо подходят для генерации белого света и могут использоваться в WLED-системах.

Смешаннолантаноидные комплексы могут быть эффективным инструментом для проектирования оптических логических систем на основе их настраиваемого излучения, зависящего от преобразования сигналов люминесценции. Благодаря использованию излучения, зависящего от возбуждения в одном соединении (**11**) была получена новая молекулярная логическая система с тремя входами. Работа показала, что полученные комплексы могут служить новой платформой для создания интеллектуальных люминесцентных систем и многомодовых оптических логических элементов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта РНФ (проект № 24-23-00246)

Синтез и строение бинарных полихалькогенидов ранних переходных металлов

С. Б. Артемкина,^a А. А. Полтарак,^a П. А. Полтарак^a

^aИХ СО РАН, пр. Лаврентьева 3, Новосибирск 630090

artem@niic.nsc.ru

К настоящему времени известен довольно большой ряд полихалькогенидов ранних переходных металлов, то есть соединений, содержащих группу Q_n ($n \geq 2$, чаще 2). Разнообразие их структурных мотивов достигается за счет разных систем М-Q, для которых найдены такие соединения [1], однако для отдельно взятых систем их набор чаще всего невелик. Например, в системе Nb-S известны кристаллические полисульфиды NbS_3 и NbS_4 [2]; в системе Ta-Se – только $TaSe_3$; в системе Ti-Se – $TiSe_3$. Содержание халькогена в известных ПХПМ от MQ_3 (NbS_3 , $TaSe_3$ и др.) до MQ_5 ($ZrTe_5$) показывает интервал, в котором можно было бы ожидать получения новых бинарных ПХПМ. Появление ранее неизвестных халькогенидов переходных металлов могло бы расширить знания об условиях взаимодействия металлов и халькогенов при повышенных температурах, об особенностях кристаллического строения бинарных соединений и соединений более сложного состава (способы связывания атомов металла и халькогена, тип ковалентно-связанного мотива).

Доклад посвящен поиску новых бинарных полихалькогенидов переходных металлов 4,5 групп (Ti, Nb, Ta). Обсуждаются условия образования, синтез, кристаллическое строение новых полихалькогенидов Ti, Nb, Ta. Экспериментальные данные поддержаны первопринципными расчетами устойчивости этих фаз.

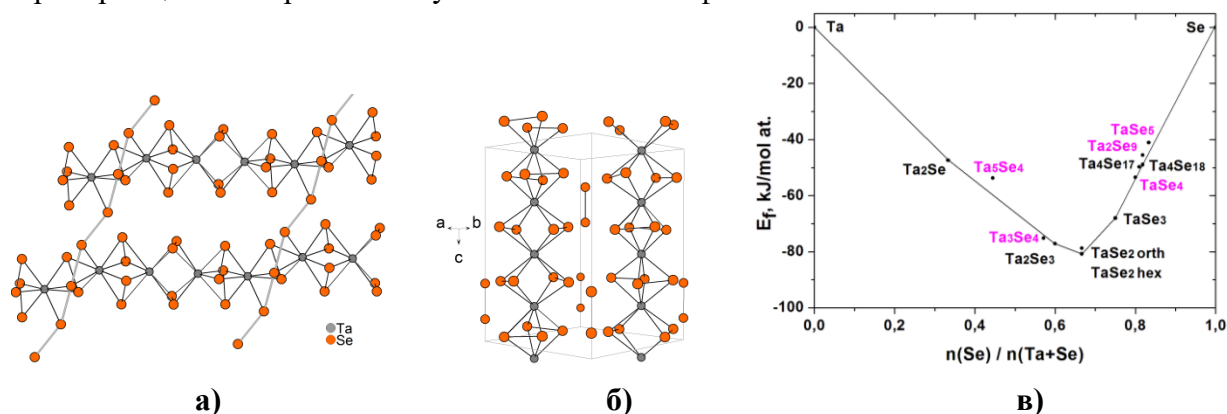


Рис. 1. Строение слоя в структуре Ta_4Se_{17} (а), упаковка цепей и групп Se_2 в структуре Ta_4Se_{18} (б), диаграмма выпуклой оболочки для системы Ta-Se (в).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект 25-23-00151).

[1] Е.Д. Грайфер, С.Б. Артемкина, М.Н. Иванова, К.А. Брылев, В.Е. Федоров, *Усп. Хим.*, **2023**, 92, RCR5072.

[2] A. Poltarak, P. Poltarak, A. Enyashin, V. Komarov, S. Artemkina, V. Fedorov, *Inorg. Chem.*, **2022**, 61, 2783.

Синтез наноструктур BCN/BC_x, перспективных для фотоэлектрохимического разложения воды

С. В. Белая,^a Л. Ву^b

^aИИХ СО РАН, пр. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

^bЛУНТ, ул. Цяньшань Миддл, 189, Аньшань, КНР, 114051

sveta@niic.nsc.ru

Среди различных методов разложения воды фотоэлектрохимическое (ФЭХ) преобразование солнечной энергии привлекает значительное внимание. Особое место занимают неметаллические тонкопленочные материалы с нанопористой структурой, обеспечивающей высокую каталитическую активность фотоэлектродов. Основным фактором, сдерживающим практическое использование фотокаталитических процессов, является отсутствие эффективных, стабильных гетерогенных фотокатализаторов, функционирующих под действием видимого света [1], поэтому большое внимание уделяется поиску и синтезу новых фотокатализаторов. Весьма перспективным материалом для эффективного ФЭХ разложения воды был признан гексагональный карбонитрид бора (h-BCN) [2].

В данной работе мы сообщаем о комбинированном синтезе фотоэлектродов BCN/BC_x/FTO/стекло, где слои BC_x и BCN получены методами LPCVD и PECVD соответственно из смеси пара триметиламинборана (CH₃)₃N·BH₃ (ТМАБ) и азота при отношении парциальных давлений p(ТМАБ) : p(N₂) = 3 : 1 и температуре 400 °С. Изменяли время нанесения слоя BC_x - от 5 до 30 мин. Слой BCN можно описать как трехмерную сеть вертикальных наностенок (толщиной несколько нанометров), представляющих собой стопки монослоев h-BCN. Изучения морфологии, свойств и стабильности при хранении полученных пленок проводили с использованием СЭМ, АСМ, ЭДС, РФЭС, РФА, ИК- и КРС и UV-Vis-NIR спектроскопии.

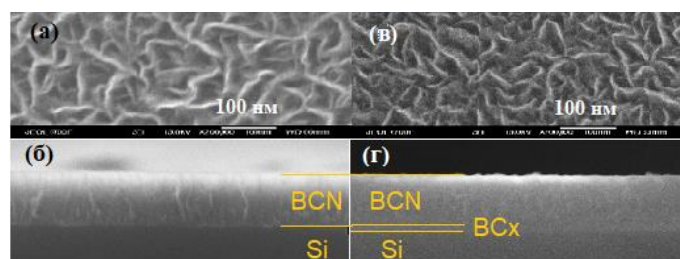


Рис. 1. Поверхность (а, в) и поперечное сечение (б, г) структур BCN/Si (а, б) и BCN/BC_x/Si (в, г).

Испытание фотокаталитической активности композитных образцов BCN/BC_x в процессе ФЭХ разложения воды дало значения плотности фототока при 1,23 В, эффективности фотоэлектрического преобразования при 1,16 В и плотности фототока при разомкнутой цепи при 1,23 В: 0,82 мА/см², 0,02% и 10 мкА/см² соответственно, что превосходит соответствующие значения, полученные для однослойных образцов BCN и BC_x. Устройство на основе композита BCN/BC_x продемонстрировало стабильность в течение не менее 100 ч.

Работа выполнена в рамках госзадания ИИХ СО РАН.

[1] W. Fu, Y. Zhang, X. Zhang, H. Yang, R. Xie, S. Zhang, Y. Lv, L. Xiong, *Molecules* **2024**, 29, 289.

[2] Z. Lin, X. Wang, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2013**, 52, 1735.

Связь эффективности генерации $\bullet\text{OH}$ и эффективности фотолиза природных комплексов Fe^{3+}

Ю.А. Беликов, Ю.Е. Тютерева, О.А. Снытникова, И.П. Поздняков

ИХКГ СО РАН, ул. Институтская 3, Новосибирск 630090

y.belikov@g.nsu.ru

Исследование комплексов Fe^{3+} с природными карбоновыми кислотами представляет интерес в виду возможности использования данных соединений в качестве фотоактивных добавок в экологической химии. Подобные системы известны высокой эффективностью генерации активных форм кислорода, в том числе гидроксильного радикала $\bullet\text{OH}$ – сильного окислителя, способного неселективно окислять широкий спектр различных органических соединений вплоть до их полной минерализации.

Большое разнообразие природных карбоновых кислот, способных выступать в качестве лигандов, приводит к необходимости систематического сравнения 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, так и эффективность генерации окислительных агентов.

В данной работе предлагается простой подход к измерению квантовых выходов генерации $\bullet\text{OH}$ при фотолизе комплексов Fe^{3+} с природными карбоновыми кислотами. Подход основан на использовании гидроксокомплекса железа FeOH^{2+} в качестве системы сравнения с известным квантовым выходом $\bullet\text{OH}$ 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 $\bullet\text{OH}$ для широкого спектра комплексов Fe^{3+} с природными карбоновыми кислотами. Переход к «эффективным» квантовым выходам фотолиза, учитывающих процент регенерации Fe^{3+} , приводящий к образованию активных форм кислорода, позволяет получить линейную зависимость квантовых выходов генерации $\bullet\text{OH}$ от квантовых выходов фотолиза комплексов

Полученные результаты представляют огромный интерес для экологической фотохимии, так как позволяют быстро и достоверно оценивать эффективность генерации гидроксильного радикала лишь по параметрам фотолиза самого комплекса. Однако, следует учитывать не только эффективность генерации радикала, но и стабильность комплексов в используемых системах и «сложность» самого лиганда. Так, из представленных комплексов только система с щавелевой кислотой может быть рекомендована к использованию в связи с большей устойчивостью соответствующих комплексов в широком диапазоне pH и наименьшей константой скорости самого лиганда непосредственно с $\bullet\text{OH}$.

Оптически активные пленки Ag-AOT: получение, поверхностные свойства и энергетические характеристики

В. В. Бочаров^{а,б}

^а*ИНХ СО РАН, пр. Лаврентьева 3, Новосибирск 630090*

^б*НГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090*

v.bocharov@alumni.nsu.ru

Композитные пленки на основе органозолой наночастиц Ag являются перспективным материалом для создания портативных сенсорных устройств с сигналом поверхностного плазмонного резонанса (ППР), которые могут быть широко использованы в медицине и продовольственной безопасности. Органозольные пленки демонстрируют стабильный ППР сигнал благодаря наличию избытка молекул ПАВ на поверхности, способствующего сохранению плазмонных свойств у наночастиц Ag. Вместе с тем наличие дифильных молекул существенно усложняет интерпретацию поверхностных свойств пленок на их основе (смачиваемости, шероховатости и т.д.), а также их энергетических характеристик (поверхностной энергии, модуля упругости, работы когезии и т. д.), что ставит под вопрос активное внедрение соответствующих композитов в технологии производства ППР сенсоров.

В рамках данной работы предложена простая методика получения оптически активных композитов Ag-AOT методом «Dip-coating». Погружение подложки осуществляли непосредственно в золь Ag комнатной температуры, стабилизированного АОТ в декане. Количество погружений варьировали от 1 до 5 раз. Продолжительность и интервалы между погружениями составили 2 с. Экспериментально показано, что наличие развитого адсорбционного слоя мицелл на частицах драгоценного металла способствовало сохранению их линейных размеров в дисперсной среде в течение месяца, а также полному растеканию наносимого золя на поверхности подложки без образования «кофейных колец» вследствие значительного снижения энергии поверхностного натяжения. В результате, методика позволяет получать пленки с однородными поверхностными и механическими свойствами. Образцы демонстрируют ППР сигнал, интенсивность которого можно варьировать в зависимости от количества погружений и материала подложки, а также обладают шероховатой поверхностью с крупными, широкими порами (значения среднеквадратичной шероховатости пленок и диаметра пор достигают 20 и 300 нм соответственно) и характеризуются сильными гидрофильными свойствами. При этом содержание Ag не превышает 5 м. %.

Оценка энергетических параметров пленок Ag-AOT с помощью трех независимых методов (Ноймана, Оуэнса-Вэнда и Ву) показала, что все образцы являются низкоэнергетическими системами. Значения поверхностной энергии не превышает 78 мН/м. При этом вклады полярной и дисперсионной составляющих поверхностной энергии сопоставимы, что указывает на равновероятную ориентацию полярной и гидрофобной частей дифильных молекул АОТ на поверхности композитов.

Определение активационных потерь на пористом электроде ванадиевой проточной батареи с помощью спектроскопии импеданса

Н.Б. Буряк, М.А. Пугач

*Сколковский институт науки и технологий, Большой бул., 30, стр 1, Москва, 121205
nikita.buriak@skoltech.ru*

Потребность в накопителях энергии для возобновляемых источников энергии и электрических сетей приводит к увеличению спроса на масштабируемые и недорогие электрохимические системы. В основе работы наиболее подходящих для этих целей Ванадиевых Проточных Аккумуляторов (ВПА) лежит реакция Фарадея для редокс-преобразования ионов ванадия. Конструкция ВПА обеспечивает их масштабируемость: мощность определяется размером и количеством электрохимических ячеек, а запас энергии — объёмом резервуаров с электролитом. Электрохимические реакции происходят на двух электродах, разделённых ионопроводящей полимерной мембраной в каждой ячейке электрохимического стека. Работоспособность всей батареи зависит от состояния углеродных войлочных электродов, так как их деградация приводит к росту перенапряжения, вызванного активационными кинетическими потерями. Поэтому разработка недорогих и удобных методов получения информации о состоянии электродов без разборки батареи является ключом к продлению её срока службы [1]. Электрохимическая спектроскопия импеданса — широко используемый метод исследования свойств материалов электрохимических ячеек и процессов деградации, а состояние электрода, катализирующего редокс-реакции, существенно влияет на спектр импеданса [2]. Для решения данной проблемы был предложен подход к характеристике электродов для ВПА и мониторинга их состояния при помощи спектроскопии импеданса.

В данной работе предложена модель эквивалентной схемы, позволяющая аппроксимировать диаграммы Найквиста полной ячейки ВПА при различных величинах стимулирующего тока. Впервые было продемонстрировано соответствие между перенапряжениями, рассчитанными по данным спектров импеданса, и результатами измерений поляризационных кривых, что подтверждает перспективность такого *in-situ* метода оценки активационных потерь в ячейке проточной батареи. Полученная с помощью этого недорогого метода информация о состоянии электродов может быть использована для моделирования полноразмерных систем накопления энергии в реальном времени.

Взаимосвязь структурных параметров и люминесцентных характеристик органо-неорганических галогенидных комплексов металлов 15 группы

А.В. Быков, Т.А. Шестимерова, В.Е. Гончаренко, М.Т. Метлин, И.В. Тайдаков, А.Н. Кузнецов, А.В. Шевельков

Химический факультет Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, Москва, Российская Федерация, 119991
bykov.andrey.sw@gmail.com

Возможность настраивания физико-химических свойств и простота получения органо-неорганических галогенидных комплексов определяют огромный потенциал для создания обширного числа новых оптоэлектронных материалов на их основе. Низкоразмерные представители этого класса соединений, как правило, обладают уникальной широкополосной фотолюминесценцией (ФЛ) с большими стоксовыми сдвигами, отсутствием самопоглощения и высокими временами жизни возбуждённого состояния. [1] Несмотря на продемонстрированные превосходные характеристики для применения гибридных галогенометаллатов в качестве люминофоров белых светодиодов, рентгеновских сцинтилляторов, термодетекторов и материалов для борьбы с подделками [2], предпосылки возникновения определённого механизма ФЛ и многие аспекты взаимосвязи «структура – свойство» остаются до сих пор не установленными.

Объектами данного исследования стали экологичные и устойчивые галогеновисмутаты(III) и галогеноатимонаты(III). В качестве катионов были выбраны дипротонированные предельные циклические диамины – пиперазиний (PipeH_2^{2+}) и гомопиперазиний (HpipeH_2^{2+}), формирующие прочные направленные водородные связи и промотирующие супрамолекулярную упаковку. Нами показано, что характерная картина ФЛ по механизму самозахваченного экситона (STE) с одной широкой полосой эмиссии наблюдается в ряде соединений с дискретными биоктаэдрическими анионами $[\text{M}_2\text{X}_{10}]^{4-}$ ($\text{M} = \text{Bi}, \text{Sb}; \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), а образование коротких контактов $\text{X}\cdots\text{X}$ в анионной подструктуре приводит к появлению второй полосы в более коротковолновой части спектра. Такое поведение вызвано дополнительной рекомбинацией носителей зарядов из состояния свободного экситона (FE), что ранее наблюдалось только для цепочечных и слоистых анионов. Для 1D-галогеноантимонатов(III) $(\text{HpipeH}_2)_3\{\text{Sb}_2\text{X}_9\}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) выявлена высокая степень искажения координационного окружения Sb(III) , приводящая к STE-эмиссии, характерной для 0D-размерных аналогов. [3] Наличие двух типов 0D-анионов с разными координационными числами Sb и разной степенью искажения координационных полиэдров в $(\text{PipeH}_2)_5(\text{H}_5\text{O}_2)[\text{SbX}_6][\text{SbX}_5]_2(\text{X})_4$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) предопределяет многополосную фотолюминесценцию, сильно зависимую от длины волны возбуждения.

Для полученных соединений были изучены временные и температурные зависимости ФЛ, определены фундаментальные параметры экситонной ФЛ, структурные параметры, такие как показатели степени искажения полиэдров и удалённость эмиссионных центров друг от друга, проанализированы и сопоставлены с установленными эмиссионными свойствами.

Наноструктурное и химическое устройство тонких градиентных пленок BC_xN_y

В.С. Суляева, И.Г. Васильева, М.Л. Косинова
 ИНХ СО РАН, пр. Лаврентьева, 3, Новосибирск 630090
 kamarz@niic.nsc.ru

Идея функционализации диэлектрика BN за счет введения в него полуметалла углерода находится в русле мировой тенденции [1]. Получить пленки тройных метастабильных фаз BC_xN_y с разным содержанием углерода, разным уровнем структурного устройства и, следовательно, разными свойствами, при низких температурах удалось в неравновесных условиях высокоэнергетических методов химического осаждения. Особое внимание уделено синтезу пленок системы BN–C с конкретным наноструктурным устройством, имеющим практическое применение.

Настоящее исследование направлено на синтез химически градиентных по толщине пленок тройных BC_xN_y фаз на подложке Si(100) плазмохимическим осаждением из газовой фазы, состоящей из паров триметиламинборана $(CH_3)_3N \cdot BN_3$ (10^{-2} Торр) и аммиака. Градиентность состава задана условиями пошагового снижения исходного содержания аммиака в смеси от $7 \cdot 10^{-3}$ Торр до нуля при постоянной температуре осаждения 973 К (пленка G1), либо пошаговым снижением температуры от 973 до 453 К при постоянном составе исходной смеси газовой фазы (пленка G2). Химические и морфологические изменения по толщине пленок изучены методами ИК- и КРС спектроскопии, ПЭМВР, SAED, ЭДС, и надежность интерпретации полученных данных обеспечена наличием специально приготовленной серии реперных пленок BC_xN_y . В градиентных по толщине пленках G1 и G2 определена последовательность слоев, представляющих тройную BC_xN_y фазу, чей состав меняется относительно C и N элементов одновременно с изменением морфологии слоев. Диапазон морфологических особенностей слоев включает дисперсные пластинки ($\ll 1$ нм), протяженные и укороченные ленты, вертикальные и искривленные, с разной ориентацией относительно подложки, столбчатые структуры, и ансамбли высокодисперсных частиц. По данным SAED, наряду с аморфными образованиями в пленках присутствуют кристаллиты BC_xN_y с турбостратной структурой. Построенные зависимости этих морфологических форм от условий осаждения, концентрации реагентов и температуры, наглядно демонстрирует путь управления ростом пленок с предсказанием их свойств.

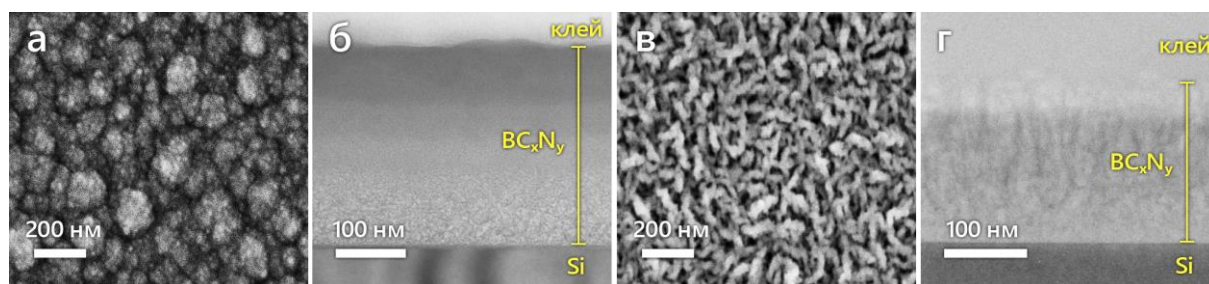


Рис. 1. СЭМ изображения поверхности (а, в) и ПЭМ–изображения (б, г) поперечного сечения градиентных пленок G1 (а, б) и G2 (в, г)

[1] Kaur M., Singh K., Vij A., Kumar A. New J. Chem., 2023, 47, 2137.

Работа выполнена в рамках госзадания ИНХ СО РАН.

Нитратокомплексы платины в различных степенях окисления

Д.Б. Васильченко, С.В. Ткачев, А.Ю. Комаровских

ИНХ СО РАН, пр. Лаврентьева 3, Новосибирск 630090

vasilchenko@niic.nsc.ru

Азотнокислые растворы гидроксида платины(IV), известные под коммерческим названием «нитрат платины» (CAS 18496-40-7), широко применяются для приготовления гетерогенных катализаторов, включая трехмаршрутные катализаторы дожигания выхлопных газов автомобилей. В предшествующих исследованиях мы показали, что доминирующими формами существования платины в таких растворах являются моно и олигоядерные нитратокомплексы платины [1]. Несмотря на то, что метод приготовления «нитрата платины» подразумевает нахождение платины в степени окисления +4, в литературе и в торговых каталогах для «нитрата платины» встречается также формулировка $\text{Pt}(\text{NO}_3)_2$, которая, судя по всему, является следствием ошибки, допущенной в исходном патенте на получение «нитрата платины» [2]. В то же время существование такого продукта как нитрат платины(II) весьма интересно с практической точки зрения, учитывая лабильность комплексов платины(II). Нитратокомплексы платины(II), включая гомолептический комплекс $[\text{Pt}(\text{NO}_3)_4]^{2-}$ были ранее обнаружены Эплтоном и Элдингом при взаимодействии акваиона платины(II) с нитрат ионами [3,4], однако стабильность таких частиц в азотнокислых растворах не была изучена.

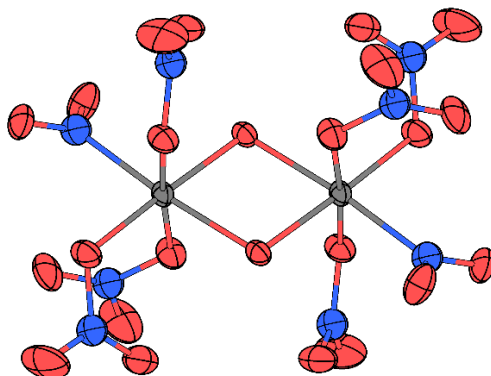


Рис. 1. Структура аниона $[\text{Pt}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{NO}_2)_2(\text{NO}_3)_4]^{2-}$. Атомы водорода не показаны.

В настоящей работе мы представляем данные, полученные в ходе исследования азотнокислых растворов гидроксида платины(II) при помощи спектроскопии ЯМР (^{15}N , ^{195}Pt), ЭПР и электронной спектроскопии поглощения. Было обнаружено, что нитратокомплексы платины(II) продолжительную устойчивость лишь при умеренной (ниже 5М) концентрации азотной кислоты. При более высоком содержании, HNO_3 активно окисляет комплексы платины(II) с образованием в качестве конечных продуктов нитро-нитратных комплексов платины(IV) (см. пример на Рис. 1). В качестве промежуточных форм обнаружены парамагнитные нитратокомплексы платины(III).

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № 121031700315-2).

[1] D. Vasilchenko, S. Tkachev, I. Baidina, S. Korenev, *Inorg. Chem.*, **2013**, 52, 10532.

[2] H. Kral, P. Karl, DE2233677C3, **1972**.

[3] T. G. Appleton, J. R. Hall, S. F. Ralph, C. S. M. Thompson, *Inorg. Chem.*, **1984**, 23, 3521.

[4] L.I. Elding, Å. Oskarsson, *Inorganica Chim. Acta*. **1985**, 103, 127.

Комплексы марганца(II) с производными 1,10-фенантролина: синтез, строение, фотолюминесценция

К. А. Виноградова,^a М. Д. Нафиков,^{a,б} В. А. Санникова,^{a,б} И. Р. Филиппов,^в А. Ю. Воробьев,^в М. Д. Тайгина,^{a,б} Д. Ю. Наумов,^a А. С. Берёзин,^a М. М. Сыроковашин^a

^aИИХ СО РАН, пр. Лаврентьева 3, Новосибирск 630090

^бНГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090

^вНИОХ СО РАН, пр. Лаврентьева 9, Новосибирск 630090

kiossarin@mail.ru

Фото- и электролюминесцирующие координационные соединения *d*-металлов активно изучаются в последние годы в связи с их применением в OLED устройствах, при этом наибольший интерес представляют триплетные эмиттеры. Фотолюминесценция (ФЛ) комплексов Mn(II) обусловлена излучательным металлцентрированным *d-d* переходом (${}^4T_1(G) \rightarrow {}^6A_1$, фосфоресценция). Положение полосы ФЛ комплексов Mn(II) обусловлено расстоянием между этими уровнями, на которое, в свою очередь, сильно влияет окружение иона Mn^{2+} : координационное число, тип донорных атомов, сила поля лигандов, электронное строение лиганда. В данной работе использовались хелатные N-донорные лиганды с различным электронным строением – 1,10-фенантролин (phen), производные пиразоло[1,5-а][1,10]фенантролина и 2-метил-[1,2,4]триазоло[1,5-а][1,10]фенантролин (L^2) [2].

По реакциям описанных лигандов и солей марганца(II) $MnA_2 \cdot xH_2O$ ($A = ClO_4, BF_4, CF_3SO_3$) в ацетонитрильных растворах были получены ионные комплексы состава $[Mn(phen)_3]A_2 \cdot Solv$ и $[Mn(L^n)_2(H_2O)_2]A_2 \cdot Solv$ ($L^n = L^1$ и L^2). Обнаружено, что комплексы с 1,10-фенантролином не обладают ФЛ, а комплексы с пиразоло[1,5-а][1,10]фенантролином и [1,2,4]триазоло[1,5-а][1,10]фенантролином демонстрируют бело-зелёную эмиссию в растворе и в твёрдом состоянии.

[1] Y. Qin and et al., *Coord. Chem. Rev.*, **2020**, 416, 213331.

[2] V. A. Sannikova, I. R. Filippov, O. Y. Karmatskikh, M. A. Panfilov, R.V. Andreev, A.Yu. Vorob'ev, *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, **2020**, 56, 1042.

Двойные комплексные соли на основе металлов платиновой группы (Pt, Pd, Rh) и пятой группы (V, Nb, Ta): проблемы и подходы

С.Н. Воробьева^а, З.В. Рудзис^б, С.А. Баутина^б, Ю.В. Руднева^а, С.В. Коренев^а

^аИНХ СО РАН, пр. Лаврентьева 3, Новосибирск 630090

^бНГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090

vorobyeva@niic.nsc.ru

В последние десятилетия в химии активно развиваются направления, связанные с получением различных функциональных материалов из соединений-предшественников. Особое внимание привлекают биметаллические наносплавы на основе благородного и неблагородного металла, поскольку наличие второго металла может не только удешевить производство, но и значительно изменить свойства такой системы. Такие биметаллические системы обладают более высокой удельной прочностью и пластичностью, а также проявляют повышенную каталитическую активность за счет изменения структуры и появления дефектов в процессе получения метастабильных твердых растворов. В случае платиновых металлов и тугоплавких металлов 5 группы основная проблема заключается в получении таких сплавов, поскольку это энергозатратный и длительный процесс.

Наиболее перспективным методом получения таких сплавов является метод разложения двойных комплексных солей (ДКС) на основе соответствующих металлов. Этот метод развивается в нашей лаборатории уже несколько десятилетий и хорошо зарекомендовал себя в работе даже со сложными системами.

Нашей группой были получены ДКС следующих составов: $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{VO}(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{VO}(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_6]_2[(\mu_2\text{-C}_2\text{O}_4)(\text{VO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]_3[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]_3[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_6][\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]_3[\text{Ta}(\text{C}_2\text{O}_4)_4]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_6][\text{TaO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$. Все полученные кристаллические фазы были охарактеризованы физико-химическими методами: ИК, РСА, РФА, СНН {ЭСП, ЭПР, СДО – ванадиевые комплексы}. Было исследовано термическое поведение полученных ДКС в инертной и восстановительной атмосферах и охарактеризованы продукты термолитиза, в том числе методом СЭМ. Обнаружено, что в восстановительной атмосфере, а в некоторых случаях и в инертной, возможно образование стабильных или метастабильных сплавов металлов.

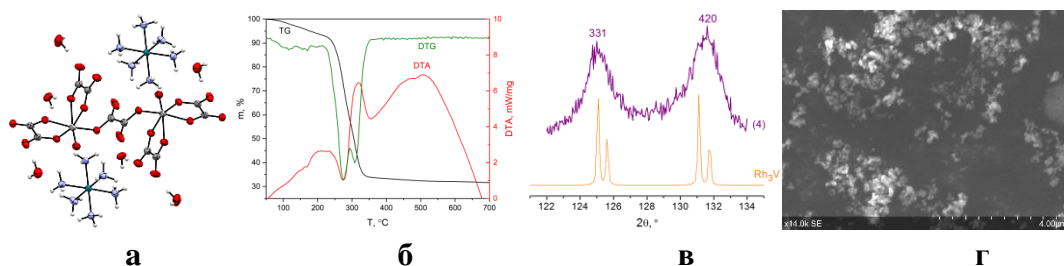


Рис.1. Данные для $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_6]_2[(\mu_2\text{-C}_2\text{O}_4)(\text{VO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: **а** – структура, **б** – кривые термогравиметрического анализа в восстановительной атмосфере, **в** – фрагмент дифрактограммы продукта термолитиза в H_2 , **г** – данные СЭМ для продукта термолитиза в H_2

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект 24-23-00260). Авторы благодарят ЦКП ИНХ СО РАН.

Полиморфные модификации пентагалогенидов 4d- и 5d-металлов: связь между кристаллической и магнитной структурой

А. А. Воробьева,¹ А. И. Болталин,² Т. М. Васильчикова,² К. А. Лысенко,² А. Н. Васильев,
² О. С. Волкова²

¹ Высшая школа экономики, 101000, Москва, Россия

² МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия

vorobyova.anna9@mail.ru

В современной физике конденсированного состояния большой интерес представляет изучение свойств Ван-дер-Ваальсовых магнетиков. Реализация дальнего ферромагнитного порядка в двумерных Ван-дер-Ваальсовых соединениях в сочетании с их богатыми электронными и оптическими свойствами может привести к появлению новых практически значимых приложений. Согласно теореме Мермина-Вагнера двумерные изотропные гейзенберговские спиновые системы не могут сформировать магнитоупорядоченную фазу при конечной температуре, однако тепловым флуктуациям может противостоять магнитная анизотропия, которая, как известно, возрастает при переходе от 3d к 5d металлам, что делает представителей групп 4d- и 5d- перспективными в плане поиска двумерных упорядоченных систем. Пентагалогениды 4d – 5d металлов состава $MHal_5$ ($M = Nb, Ta, Mo$ и др.; $Hal = Br, Cl$) известны довольно давно, однако кристаллическая структура большинства представителей семейства и, в особенности, свойства таких соединений до сегодняшнего дня остаются малоизученными.

Кристаллическая структура ряда пентагалогенидов изотипна и содержит изолированные димеры $\{[Hal_4M](\mu-Hal)_2[MHal_4]\}$, связанные между собой галогенными связями с образованием трехмерного каркаса. На примере $MoCl_5$ показано, что данные соединения склонны к полиморфизму [1, 2].

В настоящей работе представлен синтез, исследование кристаллической структуры, термодинамических и резонансных свойств полиморфных модификаций хлорида и бромида вольфрама(V), хлорида рения(V) и хлорида молибдена(V), а также ряда замещенных по металлу и галогену соединений данного семейства. Расчеты на основе первых принципов позволили оценить параметры обменного взаимодействия для исследуемых соединений.

В измерениях намагниченности полиморфов бромида вольфрама(V) и хлорида молибдена(V) установлено формирование ферромагнитно упорядоченных состояний, что проявляется как Бриллюэновский рост приведенной намагниченности и масштабированием полевых зависимостей намагниченности по методу Белова – Аррота. Полиморфные модификации хлорида вольфрама(V) и рения(V) демонстрируют образование антиферромагнитно упорядоченных состояний, наблюдаемых в магнитной восприимчивости на постоянном и переменном токе и в удельной теплоемкости [3].

Предсказание магнитных свойств: мечта или реальность?

К. Э. Вострикова,^a А. А. Дмитриев^b^aИХХ СО РАН, пр. Лаврентьева 3, Новосибирск 630090^bИХКГ СО РАН, ул. Институтская, 3, Новосибирск 630090

vosk@niic.nsc.ru

Развитие расчётных методов идет семимильными шагами. Насколько их настоящий уровень развития позволяет надежно предсказать магнитные свойства металлокомплексов (МК), исходя из предполагаемого молекулярного строения? Можно ли, прежде чем начинать трудоемкий многостадийный синтез материала с нужными свойствами, получить достоверный прогноз для его прототипа. МК с прямой координацией органических радикалов являются перспективными для создания молекулярных магнитов, так как такое сочетание гарантирует сильные обменные взаимодействия (ОВ), необходимые для стабилизации основного спинового состояния и минимизации туннельной релаксации SMM. Ранее были изучены МК с рекордными для Ln ОВ: $\text{LnNIT}(\text{NO}_3)_3$ и LnTp_2SQ , NIT-нитроксид, SQ – семихинон, [1,2]. Были также получены $\text{M}^{3d}\text{Tp}(\text{SQNN})$ и $\text{M}^{3d}\text{Tp}(\text{SQPhNN})$, SQNN⁻ и SQPhNN⁻ – бирадикалы семихинон – нитронил нитроксид с сильными ОВ (+ 550 и 100 см⁻¹) [3], а МК $[\text{LnTp}_2\text{SQNN}]$ до сих пор неизвестны. Следует ли ожидать усиления магнитного ОВ $\text{Gd}^{3+}\text{-SQNN/SQPhNN}$ по сравнению с GdTp_2SQ ? *Ab initio* SA-CASSCF/NEVPT2 расчеты для GdTp_2SQNN (Рис. 1) и бирадикала SQNN⁻, дали следующие значения для синглет-триплетного зазора в SQNN⁻ $\Delta E = 1267 \text{ см}^{-1}$, $J = 634 \text{ см}^{-1}$ ($-2J_{\text{SQNN}}$), $J_{\text{Gd-SQNN}} = -2.5 \text{ см}^{-1}$, причем $J_{\text{Gd-SQNN}}$ гораздо меньше, чем $-11,4 \text{ см}^{-1}$ для GdTp_2SQ [1]. Возможно это обусловлено вкладом состояний с переносом заряда [4]. Сможет ли NN в SQNN⁻ обеспечить *большее* ОВ во фрагменте Gd-O-N...N-O по сравнению с ОВ в Gd-NN [5], которое значительно меньше чем ОВ в Gd-NIT [2]? Если это так, то синтоны M^{3d}SQNN и $\text{M}^{3d}\text{TpSQPhNN}$ перспективны для конструирования низкоразмерных гетерометаллических систем на основе комплексов Ln^{3+} с целью получения специфических магнитных и фотофизических свойств. Готовы ли современные вычислительные методы дать химикам-синтетикам надежные ориентиры на этом пути?

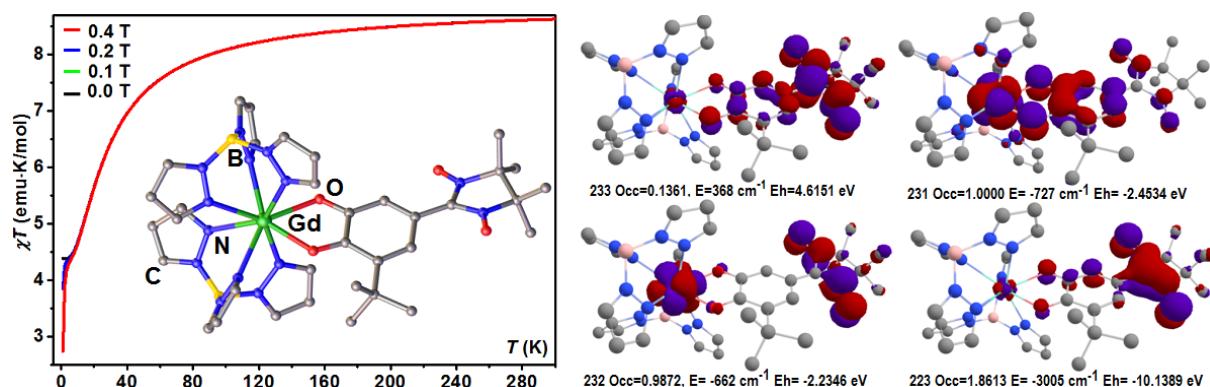


Рис. 1. Полученные с помощью *ab initio* квантово-химических расчетов: температурная зависимость $\chi T(T)$ (слева) и молекулярные орбитали (справа) для комплекса GdTp_2SQNN

Работа поддержана Министерством науки и высшего образования Российской Федерации, проекты № 125020401317-8 и FWGF-2021-0002.

- [1] A. Caneschi, A. Dei, D. Gatteschi, L. Sorace, K. Vostrikova *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 252.
 [2] M. Perfetti, A. Caneschi, T. Sukhikh, K. Vostrikova *Inorg. Chem.* **2020**, *59*, 16591. [3] D. Shultz, K. Vostrikova et al. *JACS*, **2003**, *125*, 607. [4] M. L. Kirk, D.A. Shultz, *Coord. Chem. Rev.* **2013**, *257*, 218. [5] C. Benelli, D. Gatteschi *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 6, 2369.

Фотофизика и фотохимия комплексов рутения, перспективных для применения в фотохимиотерапии злокачественных опухолей

Е.М. Глебов,¹ А.А. Кокоренко,¹ И.П. Поздняков,¹ Д.Б. Васильченко,² А. А. Мельников¹

¹ ИХХГ СО РАН, ул. Институтская 3, Новосибирск 630090

² ИНХ СО РАН, пр. Лаврентьева, 3, Новосибирск 630090
glebov@kinetics.nsc.ru

Фотохимиотерапия (ФХТ) является медицинской технологией, дополнительной к фотодинамической терапии (ФДТ). Основной процесс, используемый в ФДТ - фотосенсибилизация синглетного кислорода, - неэффективен для многих гипоксичных опухолей. Альтернативная стратегия – ФХТ – основана на использовании пролекарств, как правило, комплексов платиновых металлов, которые под действием света образуют соединения, действующие по типу цисплатина, т.е. они присоединяются к ДНК, затрудняя транскрипцию и репликацию. Фотопроцессы для комплексов, перспективных для применения в ФХТ, сложны и недостаточно исследованы.

В работе с применением линейки времязрешенных методов фотохимии исследованы фотоиндуцированные процессы для трех комплексов рутения, считающихся перспективным для применения в ФХТ. Фотовозбуждение комплекса *cis*-[Ru(bpy)₂(NH₃)₂]²⁺ (**1**) приводит к фотозамещению двух аммиачных лигандов на молекулы воды с образованием комплексов *cis*-[Ru(bpy)₂(H₂O)₂]²⁺ и *cis*-[Ru(bpy)₂(H₂O)(OH)]⁺ (комплексы **2** и **3**), находящихся в равновесии. Несколько стадий сложного механизма фотозамещения удалось проследить во временном диапазоне от 100 фс до 100 мкс [1]. Фотохимические свойства комплекса **1** не зависят от наличия кислорода в растворе, что благоприятствует применению в ФХТ.

Комплексы *cis, fac*-[RuCl₂(DMSO)₃(H₂O)] (**3**) и *trans, cis, cis*-[RuCl₂(DMSO)₂(H₂O)₂] (**4**) образуются при растворении в воде *транс* и *цис*-изомеров комплекса [RuCl₂(DMSO)₄], обладают светоиндуцированной цитотоксичностью [2]. Под действием света **3** трансформируется в **4**. Реакция **3** → **4** протекает в пикосекундном диапазоне через два последовательных интермедиата, идентифицированных как комплексы Ru(II) с различными наборами лигандов [2]. Облучение **3** приводит к последовательному обмену хлорид-ионов на молекулы воды и фотоокислению Ru(II) растворенным кислородом [3]. Светоиндуцированную цитотоксичность обеспечивают продукты обмена, комплексы состава Ru^{II}Cl_x(DMSO)_y(H₂O)_{6-(x+y)}.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 23-13-00226).

[1] А. А. Кокоренко, В. П. Гривин, И. П. Поздняков, А. В. Михейлис, Ю. А. Беликов, А. А. Мельников, С. В. Чекалин, Д. Б. Васильченко, Е. М. Глебов, *Изв. АН Сер. Хим.*, **2025**, 74, № 4, 933.

[2] S. G. Matveeva, A. A. Shushakov, I. P. Pozdnyakov, V. P. Grivin, V. F. Plyusnin, D. B. Vasilchenko, A. V. Zadesenets, A. A. Melnikov, S. V. Chekalin, E. M. Glebov, *Photochem. Photobiol. Sci.*, **2018**, 17, 1222.

[3] A. A. Shushakov, S. G. Matveeva, I. P. Pozdnyakov, V. P. Grivin, V. F. Plyusnin, D. B. Vasilchenko, A. A. Melnikov, S. V. Chekalin, E. M. Glebov, *Photochem. Photobiol. Sci.*, **2020**, 19, 1222.

Комплексы серебра с лигандами *t*BuXPhos: синтез, строение и реакционная способность

Е. В. Горбачук,^а М. А. Михайлов,^б К. А. Тагильцев,^б М. Н. Соколов,^б Д. Г. Яхваров^а

^аИОФХ им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН, ул. Арбузова, д. 8, Казань 420088

^бИНХ СО РАН, пр. Лаврентьева 3, Новосибирск 630090

gorbachuk__elena@mail.ru

Комплексы серебра (I) с азотсодержащими гетероциклическими лигандами проявляют эффективные лекарственные и фармацевтические свойства. Однако такие комплексы часто образуются в виде полимеров, которые достаточно сложно закристаллизовать. Введение третичных фосфинов позволяет застабилизировать комплексы Ag (I) и установить их структуру в кристалле [1]. До настоящего времени в качестве стабилизирующего лиганда в комплексах Ag (I) с азидом [2], бензотриазолом [3], тетразолом и некоторыми другими азотсодержащими лигандами использовался трифенилфосфин.

В данной работе описано использование объёмного третичного фосфина *t*BuXPhos (2-ди-*трет*-бутилфосфино-2',4',6'-триизопропилбифенил), который в реакции с трифлатом серебра образует комплекс [*t*BuXPhos–Ag(OTf)(CH₃CN)], где OTf = CF₃SO₃. Замещение трифлатных лигандов на азид и гетероциклические *N*-донорные лиганды приводит к соответствующим устойчивым димерным комплексам [(*t*BuXPhos–AgN₃)₂] и [(*t*BuXPhos–Ag(BTA))₂], где BTA = бензотриазол C₆H₄N₃. В реакции [*t*BuXPhos–Ag(OTf)(CH₃CN)] с кластерным комплексом Na₂[Mo₆I₈(BTA)₆] получен гетерометаллический супрамолекулярный комплекс [Mo₆I₈(*t*BuXPhos–Ag–BTA)₆](OTf)₄, который проявляет интенсивную люминесценцию в красной области спектра (φ = 96%).

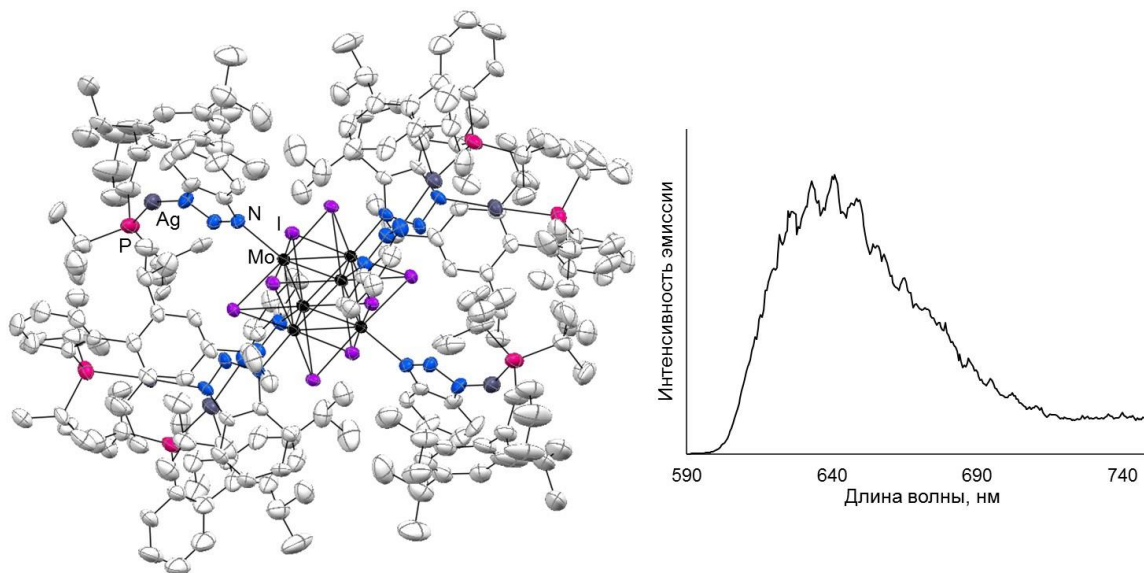


Рис. 1. Строение кластерного катиона [Mo₆I₈(*t*BuXPhos–Ag–BTA)₆]⁴⁺ и его спектр эмиссии при 80 К

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 23-13-00427).

- [1] K. Nomiya, K. Tsuda, N. C. Kasuga, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1998**, 1653.
- [2] A. D. Khalaji, M. Amirnaser, L. R. Falvello, T. Soler, *Anal. Sci.* X, **2006**, 22, X47.
- [3] Y.-X. Yuan, F.-Z. Yang, C.-H. Morag, D. Liu, Y. Zhang, R.-A. Gu, J.-L. Yao, *Spectrochim. Acta - A: Mol. Biomol. Spectrosc.*, **2013**, 105, 184.

Хиральные комплексы Re(I) с высокоэффективной циркулярно-поляризованной фосфоресценцией

М. П. Давыдова, А. В. Артемьев

ИНХ СО РАН, пр. Лаврентьева 3, Новосибирск 630090

m_davydova@mail.ru

Карбонильные комплексы рения(I) состава $[\text{Re}(\text{N}^{\wedge}\text{N})(\text{CO})_n\text{X}_{4-n}]^{0/+}$, где $\text{N}^{\wedge}\text{N}$ – π -сопряженный дииминный лиганд, а X – “вспомогательный” лиганд, образуют огромный класс люминофоров, привлекающих огромное внимание как перспективные триплетные эмиттеры для OLED устройств, люминесцентные красители для биовизуализации и фотодинамической терапии рака, сенсоры. Особый интерес представляют хиральные комплексы рения(I), способные проявлять циркулярно-поляризованную фосфоресценцию [1].

В настоящей работе, с целью создания новых ярко-люминесцирующих комплексов Re(I), нами были синтезированы и исследованы карбонильные комплексы Re(I) на основе 1,10-фенантролиновых лигандов, содержащих фрагменты (+)/(-)-ментола [1,2]. Фотофизические исследования показали, что синтезированные комплексы Re(I) обладают яркой жёлто-зелёной фотолюминесценцией, а также циркулярно-поляризованной фосфоресценцией с $g_{\text{lum}} = 1.0 \times 10^{-3} - 2.5 \times 10^{-2}$ и квантовыми выходами люминесценции (PLQY), достигающими 40%.

Таким образом, новые комплексы Re(I) на основе ментол-модифицированных лигандов являются перспективными люминофорами, проявляющими высокоэффективную циркулярно-поляризованную фото- и электролюминесценцию, с высокими значениями g_{lum} и PLQY.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 25-23-00490).

[1] M. P. Davydova, T. Xu, A. M. Agafontsev, L. Meng, M. Wolff, M. Y. Petyuk, I. Y. Bagryanskaya, A. S. Berezin, A. V. Tkachev, H. Meng, A. V. Artem'ev // *Angew. Chem. Int. Ed.* **2025**, 64, e202419788.

[2] М.П. Давыдова, А.М. Агафонцев, В.Н. Юдин, М.И. Рахманова, А.В. Артемьев // *Журн. Коопд. Химии*, **2025**, принята в печать (рег.номер CoChem2560052Davydova)

Синтез магнитоотделяемых Со-содержащих катализаторов для реакций с участием борсодержащих гидридов в водной фазе

Н.А. Данилова,^a А.М. Озерова,^b О.В. Комова,^b В.И. Симагина,^b О.В. Нецкина^{a,b}

^aНГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090

^bИК СО РАН, пр. Лаврентьева 5, Новосибирск 630090

n.danilova1@g.nsu.ru

Водород является идеальной кандидатурой на роль топлива нового поколения, но для компактных генераторов H_2 необходимо отказаться от использования массивных газовых баллонов. Это особенно актуально для функционирования портативных энергоустановок на основе топливных элементов, а также систем наддува в метеорологии и спасательной технике. В связи с этим актуально исследование стабильных борсодержащих гидридов ($NaBH_4$, NH_3BH_3 , $(CH_2NH_2BH_3)_2$) из-за высокого содержания химически связанного водорода в их составе и способности контролируемо выделять H_2 при температуре окружающей среды в ходе процесса их каталитического гидролиза. Из-за экономической привлекательности активно изучаются катализаторы на основе кобальта. Его ферромагнитные свойства позволяют использовать внешнее магнитное поле для отделения катализатора от реакционной среды.

В данной работе Со-катализаторы были получены методом гальванического замещения (ГЗ) алюминия в растворе $CoCl_2$ с применением двух коррозионных агентов: HCl (**Со/НСl**), $NaCl$ (**Со/NaCl**). Остатки Al удаляли из образцов обработкой щелочью с последующей тщательной промывкой и сушкой в вакууме при комнатной температуре. Образцы катализаторов были исследованы методами: РФА, СЭМ, ПЭМ, ТПВ H_2 .

Было обнаружено, что образец **Со/НСl**, приготовленный в кислой среде, преимущественно состоит из Co^0 (ГЦК, ГПУ), характеризуется низкой удельной поверхностью и незначительным содержанием кислородсодержащих фаз кобальта на поверхности металлических частиц. Образец **Со/NaCl**, полученный в условиях образования гидроксидов Al при $pH \sim 6$, отличается высокой дисперсностью. Помимо дефектных фаз Co^0 (ГЦК, ГПУ), для него характерно высокое содержание оксидов/гидроксидов кобальта, включая $Co-Al$ слоистый двойной гидроксид со структурой гидроталькита.

Синтезированные катализаторы были испытаны в гидролизе $NaBH_4$, NH_3BH_3 и $(CH_2NH_2BH_3)_2$ при температуре $40\text{ }^\circ C$. Установлено, что **Со/NaCl** характеризуется более высокой активностью, чем **Со/НСl**, поскольку входящие в его состав кислородсодержащие фазы кобальта, восстанавливаясь в реакционной среде, вносят основной вклад в активность катализатора. Скорость генерации H_2 зависит от природы гидрида и увеличивается в ряду: $(CH_2NH_2BH_3)_2 < NH_3BH_3 < NaBH_4$, который совпадает с восстановительной способностью гидридов. Показана перспективность модификации полученных Со-катализаторов медью путем их ГЗ в растворе $CuCl_2$. Кроме этого, биметаллический $Cu-Co$ катализатор также продемонстрировал самую высокую активность в тандемном процессе гидрирования п-нитрофенола с использованием $NaBH_4$ и NH_3BH_3 как источников H_2 , что расширяет спектр использования катализаторов, синтезируемых ГЗ, в жидкофазных процессах гидрирования.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания ИК СО РАН (проект FWUR-2024-0034). Авторы благодарят Булавченко О.А., Ищенко А.В., Рогова В.А. за проведенное исследование образцов катализаторов.

Фотохимические превращения гостевых молекул в порах гибких металл-органических каркасов

П. А. Демаков,¹ А. А. Овчинникова,^{1,2} К. Д. Абашеева,¹ Д. Н. Дыбцев,¹ В. П. Федин¹

¹ИХХ СО РАН, пр. Лаврентьева 3, Новосибирск 630090

²НГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090

demakov@niic.nsc.ru

Металл-органические каркасы (МОК) представляют особый интерес как сорбенты с высокорегулярной кристаллической структурой. При наличии структурно гибких фрагментов (лигандов или координационной сферы) МОК могут претерпевать обратимые перестройки с сохранением связности координационной сетки и высокой кристалличности при внешних воздействиях [1]. Это открывает уникальные возможности гибких МОК в адсорбции, сенсинге, проведении в их порах превращений с пространственной селективностью, недостижимой другими методами [2,3].

Нами исследованы процессы включения молекул α,β -ненасыщенных кетонов в гибкие пористые МОК на основе 1,4-диазабицикло[2.2.2]октан-N,N'-диоксида (odabco) [4] или *транс*-1,4-циклогександикарбоновой кислоты (H_2chdc), и проведены реакции УФ-индуцируемого [2+2]-циклоприсоединения с этими гостями. При облучении сольвата $[Co(DMF)_2(odabco)_2](ClO_4)_2 \cdot (3mcp)$ получен димер 3-метилциклопентен-1-она вида «анти-голова-к-хвосту» с конверсией до 67% и селективностью до 90%, по данным 1H -ЯМР спектроскопии. При облучении сольватов $[Yb_2(H_2O)_4(chdc)_3] \cdot 2H_2O \cdot 2G$ ($G = cp$ или ch) получены, соответственно, несимметричный димер цикlopентен-1-она и димер циклогексен-1-она вида «анти-голова-к-хвосту». Результаты представляют интерес в препаративной органической химии в контексте селективной сборки полициклического углеродного скелета, в т.ч. в синтезе труднодоступных биоактивных соединений.

Рис. 1. Слева: локализация молекул 3mcp в полостях $[Co(DMF)_2(odabco)_2](ClO_4)_2$; справа: локализация молекул ch и структура его димера в полостях $[Yb_2(H_2O)_4(chdc)_3]$ по данным РСА

Авторы благодарят базовый проект МОН РФ № 125020401317-8.

[1] P. A. Demakov, A. A. Ryadun, D. N. Dybtsev, *Molecules*, **2022**, 27, 8055.

[2] Y. Chen, S. Gao, Y. Cheng, X. Tian, X. Xuan, H. Wang, W. Yao, Z. Li, G. Zhu, J. Wang, *Chem. Eur. J.*, **2023**, 29, e202300222.

[3] P. A. Demakov, D. N. Dybtsev, V. P. Fedin, *Chem. Commun.*, **2023**, 59, 9380.

[4] P. A. Demakov, K. A. Kovalenko, A. N. Lavrov, V. P. Fedin, *Inorganics*, **2023**, 11, 259.

**Комплексы переходных металлов с неинноцентными лигандами:
электронная структура и свойства**

А. А. Дмитриев,¹ П.А. Петров,² Н.П. Грицан¹

¹ ИХКГ СО РАН, ул. Институтская 3, Новосибирск 630090

² ИХХ СО РАН, пр. Лаврентьева 3, Новосибирск 630090

dmitralexey@gmail.com

Редокс-активные (РА) неинноцентные лиганды представляют собой уникальный класс лигандов, способных принимать несколько различных степеней окисления и обратимым образом поглощать или отдавать электроны в зависимости от внешних условий. Благодаря этой способности создаваемые на их основе комплексы металлов могут обладать нетривиальными каталитическими, оптическими и магнитными свойствами. В данной работе представлено исследование электронной структуры, магнитных и спектроскопических свойств комплексов рения с редокс-активным иминоксоленовым лигандом и комплексов марганца с редокс-активным диоксоленовым лигандом [1] с применением DFT и *ab initio* методов квантовой химии, а именно, (SA-)CASSCF/(QD-)NEVPT2. Был проведен ряд расчетов с целью определить наилучший набор параметров, позволяющий с наибольшей точностью воспроизвести электронную структуру (ЭС), магнитные свойства и электронные спектры поглощения (ЭСП) с опорой на экспериментальные результаты. Расчеты показали, что два комплекса рения, $\text{ReCl}_3(\text{L}^{\text{Dipp}})(\text{PPh}_3)$ и $\text{ReCl}_3(\text{L}^{\text{Dipp}})(\text{OPPh}_3)$, имеют основное триплетное состояние с локализацией спиновой плотности в основном на катионе рения и небольшой делокализацией на РА-лиганд, а волновая функция триплета имеет сильно выраженный многоконфигурационный характер. Также на ЭС, в частности, на достаточно большой параметр расщепления в нулевом поле, влияет наличие примесей синглетных электронных конфигураций в основное магнитное состояние. Наличие этих примесей серьезно сказывается на поведении температурной зависимости магнитной восприимчивости (ТЗМВ) и некоторых особенностях ЭСП, например, появлении запрещенных триплет-синглетных переходов. Для комплексов марганца с диоксоленовыми лигандами, $(\text{N-N})\text{Mn}^{\text{IV}}(\text{Cat})_2$, $(\text{N-N})\text{Mn}^{\text{III}}(\text{SQ})(\text{Cat})$ и $(\text{N-N})\text{Mn}^{\text{II}}(\text{SQ})_2$, расчеты электронной структуры *ab initio* методами показали необходимость учета конфигураций с перераспределением электронов с НОМО РА-лигандов и возбужденных состояний с заселением N-донорного лиганда. Расчеты показывают, что в основном состоянии присутствуют вклады Mn в нескольких состояниях окисления, что приводит к завышенным значениям МВ и служит предметом для дальнейших исследований.

Координационные полимеры с тиофенсодержащими лигандами: синтез и функциональные свойства

В. А. Дубских,^a А. А. Лысова,^a Д. Н. Дыбцев^a

^aИИХ СО РАН, пр. Лаврентьева 3, Новосибирск 630090

dubskikh@niic.nsc.ru

Находясь на стыке неорганической, органической, координационной, физической химии и материаловедения, химия металл-органических координационных полимеров (МОКП) являются одной из самых динамических областей современной науки и будет продолжать оставаться актуальной еще многие годы.

В настоящее время подавляющее большинство пористых МОКП построены на основе ароматических мостиковых лигандов (например, терефталевая кислота), что объясняется их структурной жесткостью и синтетической доступностью. Аналоги производных бензола, имеющие в своей структуре тиофеновые гетероциклические фрагменты, существенно меньше задействованы в химии МОКП. Вместе с тем, использование лигандов на основе тиофеновых гетероциклических фрагментов является весьма перспективным способом расширить структурное разнообразие и обогатить функциональные характеристики МОКП. Тиофеновый гетероцикл более насыщен электронами по сравнению с бензольным кольцом, что должно отражаться в люминесцентных, электронных и магнитных свойствах соответствующих МОКП [1, 2]. Кроме того, атом серы может выступать дополнительным адсорбционным центром за счет своей «мягкой» (по Пирсону) химической природы и способности образовывать индукционные диполь-дипольные взаимодействия.

Синтезированы и охарактеризованы рядом физико-химических методов 27 новых координационных полимеров на основе тиофенсодержащих лигандов. Установлены взаимосвязи между условиями синтеза МОКП, химическим составом и кристаллическим строением. А также исследованы функциональные свойства полученных координационных полимеров, в том числе адсорбционные, магнитные и люминесцентные.

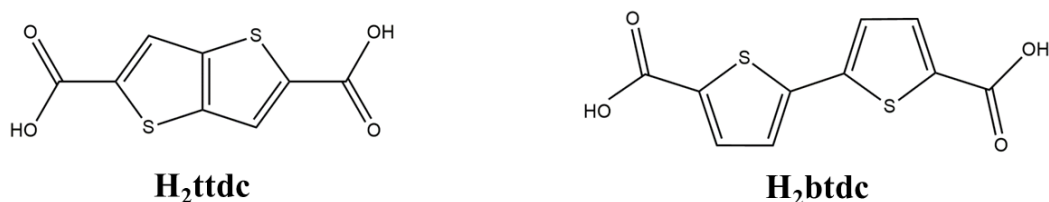


Рис. 1. Структурные формулы тиено[3,2-*b*]тиофен-2,5-дикарбоновой (H_2ttdc) и 2,2'-битиофен-5,5'-дикарбоновой ($\text{H}_2\text{bt dc}$) кислот.

[1] M. Yoon, D. Moon, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2015**, 215, 116-122.

[2] V. A. Bolotov, K. A. Kovalenko, D. G. Samsonenko, X. Han, X. Zhang, G. L. Smith, L. J. McCormick, S. J. Teat, S. Yang, M. J. Lennox, A. Henley, E. Besley, V. P. Fedin, D. N. Dybtsev, M. Schröder, *Inorg. Chem.*, **2018**, 57, 5074-5082.

Биологически активные комплексы марганца(II) на основе 5-(4-хлорфенил)-1H-тетразола и производных 1,10-фенантролина/2,2'-бипиридина

Е. А. Ермакова,^a Ю. А. Голубева,^a Л. С. Ключова,^b Е. В. Лидер^a

^aИИХ СО РАН, пр. Лаврентьева 3, Новосибирск 630090

^bНИИМББ ФИЦ ФТМ, ул. Тимакова 2/12, Новосибирск 630060
ermakova@niic.nsc.ru

Создание комплексов биогенных металлов с выраженной биологической активностью представляет важную задачу для бионеорганической и медицинской химии. Особую актуальность приобретает поиск новых химиотерапевтических агентов, эффективных против опухолевых клеток и способных преодолевать лекарственную резистентность. В этом контексте особый интерес представляют металлосодержащие соединения, обладающие принципиально новыми механизмами действия.

В рамках данной работы синтезирована серия разнолигандных комплексов марганца(II) на основе 5-(4-хлорфенил)-1H-тетразола (HCIFT) и производных 1,10-фенантролина/2,2'-бипиридина. Строение всех соединений установлено методом рентгеноструктурного анализа, а чистота подтверждена данными рентгенофазового анализа. Изучено поведение комплексных соединений в растворе (этанол, ДМСО) методами кондуктометрии и масс-спектрометрии, предположены схемы их диссоциации. Показана стабильность образующихся форм комплексов в физиологическом растворе в течение 48 часов.

Цитотоксические свойства полученных комплексов изучались на опухолевых клеточных линиях человека: HepG2 (гепатоцеллюлярная карцинома), Hep2 (карциномы гортани), MCF7 (аденокарциномы молочной железы), A549 и SK-LU-1 (аденокарциномы легкого человека). Неопухолевую клеточную линию фибробластов легкого человека MRC5 использовали для оценки селективности действия комплексов. Показано, что комплексы марганца(II) на основе производных 1,10-фенантролина обладают выраженной цитотоксической активностью. В частности, комплексы на основе 1,10-фенантролин-5,6-диона (phendione) наиболее цитотоксичны: LC₅₀ находится в диапазоне 1-5 мкМ. Помимо этого, для данных соединений выявлена селективность в отношении нескольких опухолевых клеточных линий. В связи с этим изучена генерация активных форм кислорода в клетках (Рис. 1) и оценено влияние комплексов на мембранный потенциал митохондрий под их действием. Установлено, что цитотоксическое действие комплексов марганца(II) обусловлено индукцией активных форм кислорода и дестабилизацией митохондриального мембранного потенциала.

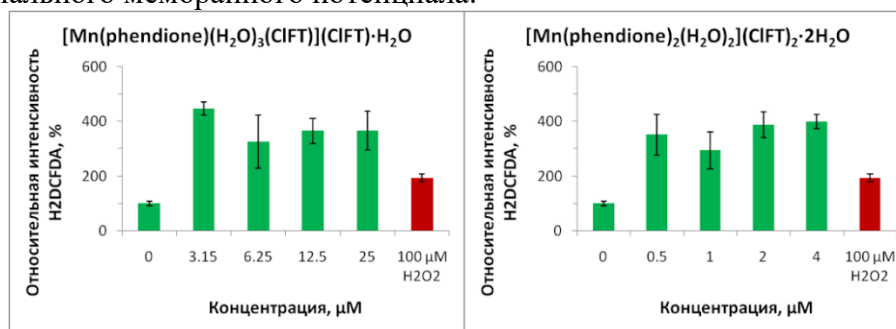


Рис. 1. Изменения уровня АФК в клетках Hep2, определенные как интенсивность сигнала флуоресценции H₂DCFDA (зеленый цвет - клетки, обработанные комплексами, красный цвет - положительный контроль - клетки, обработанные 100 μM H₂O₂).

Металл-органические координационные полимеры на основе иодзамещенных кислот: синтез, строение и свойства.

А. С. Загузин

ИНХ СО РАН, пр. Лаврентьева 3, Новосибирск 630090

zaguzin@niic.nsc.ru

В последние двадцать лет активно развивается направление, связанное с изучением металл-органических координационных полимеров (МОКП). Эти материалы обладают уникальными свойствами, что делает их перспективными для применения в газохранилищах, системах разделения газов, целевой доставке лекарств, создании сенсоров, катализе и других областях.

Ключевой задачей является поиск новых структурных элементов («строительных блоков») для МОКП, от которых зависят их физико-химические характеристики и сферы использования. Особый интерес представляют строительные блоки, способные формировать галогенные связи. Такой подход открывает возможности для решения нескольких важных задач, включая сорбцию диiodа, что актуально для эффективного удаления радиоактивного изотопа иода-131, а также селективное поглощение галогенорганических соединений, многие из которых (1,2-дихлорэтан, винилхлорид, полихлорированные бифенилы и др.) относятся к опасным экозагрязнителям.

В данной работе были синтезированы новые МОКП на основе иодпроизводных дикарбоновых кислот, включая 2-иодтерефталевую, 2,5-дииодтерефталевую, 5-иодизофталевую и другие. Структура полученных соединений была установлена методом рентгеноструктурного анализа (РСА). Кроме того, исследовалась их способность к сорбции органических соединений из смесей, а также поглощению газообразного диiodа (I₂) [1–3].

Список литературы

- [1] A. S. Zaguzin, G. Mahmoudi, T. S. Sukhikh, I. F. Sakhapov, D. A. Zhrebtssov, F. I. Zubkov, K.S. Valchuk, M. N. Sokolov, V. P. Fedin, S. A. Adonin, *J. Mol. Struct.*, **2022**, 1255.
- [2] A. S. Zaguzin, T. S. Sukhikh, B. A. Kolesov, M. N. Sokolov, V. P. Fedin, S. A. Adonin, *Polyhedron*, **2022**, 212.
- [3] A. S. Zaguzin, T. S. Sukhikh, I. F. Sakhapov, V. P. Fedin, M. N. Sokolov, S. A. Adonin, *Molecules*, **2022**, 27(4).

Бромометаллаты бициклических диазааммониевых катионов: синтез, строение и свойства

А.П. Клыкова, Т.А. Шестимерова, В.Н. Хрусталеv, А.В. Медведько, С.З. Вацадзе, А.Н. Кузнецов, А.В. Шевельков

МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия
angelinaklykova120712@mail.ru

Смешанновалентные галогеноантимонаты представляют значительный научный интерес как соединения, демонстрирующие взаимосвязь между структурной организацией и функциональными свойствами. Согласно данным предыдущих исследований, известны кристаллическая структура и магнитное упорядочение некоторых соединений данного класса, имеющих темную окраску, которая предположительно обусловлена специфическими электронными процессами, включая межорбитальные переходы и сопутствующие оптические эффекты [1].

В настоящей работе были разработаны подходы к синтезу смешанновалентных галогеноантимонатов, содержащих сурьму в двух степенях окисления, со следующими сильными азотистыми основаниями: бис[1,5-диметил-3,7-диазабицикло[3.3.1]-нонан (АН₂), 1,5-дифенил-3,7-диазабицикло[3.3.1]-нонан. Получены соединения (АН₂)₂[Sb^{III}₂Br₁₀]*2H₂O (**1**), имеющее характерную для бромантимонатов желтоватую окраску, и смешанновалентные (АН₂)₄[Sb^{III}₂Br₁₀(Sb^VBr₆)₂(Br)₂] (**2**) и (АН₂)[Bi^{III}Br₆Sb^VBr₆](H₂O) (**3**), с необычной для бромометаллатов темно-красной окраской и соответствующими низкими значениями ШЗЗ (1.28 и 1.6 эВ, соответственно). Соединение **2** имеет супрамолекулярную структуру: слои биоктаэдров Sb^{III}₂Br₁₀⁴⁻ соединенных катионами АН₂²⁺, цепей катионов АН₂²⁺ и бромид анионов, и полностью изолированные правильные октаэдры Sb^VBr₆⁻. Структуру соединения **3** можно описать как слои правильных октаэдров Sb^VBr₆⁻, расстояние Br—Br 3,35 Å, и слои, сформированные фрагментами [(АН₂Н₂О)₂Bi^{III}Br₆]⁺. Катионный и анионный слои связаны между собой связями Br—Br длиной 3,58 Å. Изменение условий синтеза позволило получить соединение состава (АН₂)[Sb^{III}Br₆Sb^VBr₆](H₂O), изоструктурное соединению (**3**).

Соединения **2** и **3** были исследованы методами спектроскопии диффузного отражения и термогравиметрического анализа, также для них были проведены квантово-химические расчеты.

Выбор катиона играет ключевую роль в формировании упорядоченных структур смешанновалентных галогенометаллатов. Проведение систематических исследований соединений данного класса открывает перспективы для получения фотоактивных материалов с заданными свойствами.

Комплексы серебра(I) с производными нопинан-аннелированного 4,5-диазафлуорена: кристаллические структуры и люминесцентные свойства

Т. Е. Кокина,¹ Е. С. Васильев,² Л. А. Глинская,¹ М. И. Рахманова,¹ А. В. Ткачев²

¹ ИХХ СО РАН, пр. Лаврентьева 3, Новосибирск 630090

¹ НИОХ СО РАН, пр. Лаврентьева 9, Новосибирск 630090

kokina@niic.nsc.ru

Хиральные бис-нопинан-аннелированные производные бипиридила показали высокую комплексообразующую способность. Получены комплексы лантанидов, Ir(III), Zn(II), Cd(II), Cu(II), Pd(II), Ag(I), обладающие разнообразными свойствами. Координационные соединения Ag(I) на основе пиридин-пиразиновых лигандов, содержащих пинановый фрагмент, привлекают внимание возможностью широкого варьирования структуры и образованием стереорегулярных полимеров, своими люминесцентными свойствами, фото- и биоактивностью. На примере комплексов цинка и кадмия с нопинан-аннелированными 4,5-диазафлуоренами продемонстрировано, как незначительные структурные модификации лиганда могут радикально влиять на фотофизические свойства соединений [1]. С целью выявления влияния структуры лиганда на состав, строение и люминесцентные свойства комплексов Ag(I) синтезированы координационный полимер – $[\text{Ag}(\text{L})\text{NO}_3\cdot\text{EtOH}]_n$ и сольватоморфы – $[\text{Ag}(\text{L}^1_{\text{N}})_2]\text{NO}_3\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ag}(\text{L}^1_{\text{N,N}})_2]\text{NO}_3\cdot\text{EtOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, где **L** – нопинан-аннелированный 4,5-диазафлуорен-9-он и **L**¹ – монодентатный (**L**¹_N) или бидентатный (**L**¹_{N,N}) нопинан-аннелированный оксо-4,5-диазафлуорен-9-он.

В ближайшую координационную сферу иона Ag⁺ координационного полимера $[\text{Ag}(\text{L})\text{NO}_3\cdot\text{EtOH}]_n$ входят два атома N бидентатно-циклического лиганда **L** и два атома O нитрат-ионов, выполняющих мостиковую лигандную функцию. Кристаллические структуры сольватоморфов построены из комплексных катионов $[\text{AgL}_2]^+$, нитрат-анионов и сольватных молекул H₂O и EtOH. В комплексе $[\text{Ag}(\text{L}^1_{\text{N}})_2]\text{NO}_3\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ катион Ag⁺ координирует два атома N двух монодентатных **L**¹_N (КЧ=2), а в структуре $[\text{Ag}(\text{L}^1_{\text{N,N}})_2]\text{NO}_3\cdot\text{EtOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ – четыре атома N двух бидентатно-циклических **L**¹_{N,N} (КЧ=4). Соединения охарактеризованы методами элементного анализа, РФА, ЯМР спектроскопии. Изучены фотофизические свойства исходных органических соединений **L**, **L**¹ и комплексов $[\text{Ag}(\text{L})\text{NO}_3\cdot\text{EtOH}]_n$, $[\text{Ag}(\text{L}^1_{\text{N,N}})_2]\text{NO}_3\cdot\text{EtOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$. В спектрах твердотельной эмиссии свободных лигандов зарегистрированы полосы в желто-оранжевой области спектра. При изменении длины волны возбуждающего света (λ_{ex}) положение максимума полос не меняется. Комплексы серебра проявляют лиганд-центрированную люминесценцию, зависящую от λ_{ex} .

[1] Т. Е. Kokina, N. A. Shekhovtsov, E.S. Vasilyev, L.A. Glinskaya, A.V. Mikheyliis, V.F. Plyusnin, A.V. Tkachev, M.B. Bushuev, *Dalton Trans.*, **2023**, 52, 7429.

Применение модифицированных пастовых электродов для изучения редокс и каталитических свойств комплексных соединений

В.В. Коковкин

ИНХ СО РАН, пр. Лаврентьева 3, Новосибирск 630090

basil@niic.nsc.ru

Модифицированные пастовые электроды (МПЭ) широко используются в электрохимическом анализе [1]. Для этого пасту, включающую угольный порошок и смачивающую его жидкость, модифицируют добавками различной природы, в том числе комплексными соединениями (КС), как правило, в твердом состоянии. При поляризации МПЭ в растворах фоновых электролитов на вольтамперограмме проявляются пики тока редокс-состояний отдельных атомов и фрагментов структуры КС. Преимущества МПЭ заключаются в изготовлении электродов прямо на рабочем месте и использовании широкого набора методов электрохимического анализа.

В литературе известны варианты конструкций МПЭ и ячеек к ним, которые обобщены [1]. Разработанная нами конструкция [2-5], отличается от традиционной расположением МПЭ в ячейке, при этом активная поверхность МПЭ находится внизу ячейки, а электроды сравнения и вспомогательный находятся в растворе над ним. Герметичность ячейки достигается тем, что корпус ячейки с электролитом плотно подогнан под размер электрода. В составе пасты использован угольный порошок из электродов для спектрального анализа, связующие включают не смешивающиеся с водой силиконовые масла (ПМС), эфиры фталевой кислоты, дисперсию Нафiona и др. В качестве модификаторов пасты применяли КС, синтезированные в ИНХ СО РАН.

В докладе представлены вольтамперограммы редокс-свойств КС железа(II) с азотсодержащими гетероциклическими лигандами и рядом анионов [2]. Данные комплексы обладают спин-кроссовером (СКО) $^1A_1 \leftrightarrow ^5T_2$. Установлена корреляция между током анодного пика и расчетной долей высокоспиновой формы (ВС) КС в твердой фазе и температурой прямого СКО. Изучены электрокаталитические свойства серии ферритов бария в реакции выделения кислорода из воды [3]. Показано, что с термодинамических позиций наиболее предпочтительным является $BaFe_{11.9}Ni_{0.1}O_{18.95}$, а с кинетических – $BaFe_{10}Ti_2O_{19}$, поскольку имеет наилучший тафелевский наклон. Исследована электрохимическая активность биядерного комплекса ванадия $[VO(dbpy)Cl(\mu\text{-ca})Cl(dbpy)VO]$, комплексов $K_{22}(NH_4)_9H_3[\{Pt(OH)_3(H_2O)\}_6P_8W_{48}O_{184}]$ и $Na_{10}[(SeMo_6O_{21})_2(C_2O_4)_3] \times 0.5NaNO_3 \times 8H_2O$; а также электрокаталитические свойства (ЭКС) $(Bu_4N)_2[\beta\text{-}\{Ag(dpp\text{-}bian)\}_2Mo_8O_{26}]$ в реакции восстановления CO_2 , пористого Ag_2S , полученного из тиолатов серебра, в реакции выделения водорода из воды, и других соединений [4, 5]. Полученные данные позволяют оценить области электрохимической активности комплексов, степень обратимости электродных процессов, их каталитическую активность, включая коэффициент переноса электрона, углы наклона в координатах Тафеля, другие вольтамперные характеристики.

Работа поддержана Министерством науки и высшего образования РФ, проект № 125021302133-1.

- [1] Svancara, Sys M. et al. // J. of Solid State Electrochem. 2024. V. 28. P. 1341.
- [2] Kokovkin V.V., Kal'nyi D.B. et al. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2021. V. 647. P. 1620.
- [3] Vinnik D.A., Kokovkin V.V. et al. // Mat. Chem. Phys. 2021. V. 270. AN 124818
- [4] Komlyagina V.I., Romashev N.F. et al. // Molecules. 2022. V. 27. N 20. AN 6961.
- [5] Chupina A.V., Yanshole V.V. et al. // Dalton Transactions. 2022. V. 51. P. 705.

Органозольные серебряные мембраны: получение и свойства

А. Н. Колодин,^a С. И. Бабашова^a, В. В. Бочаров^a

^aИИХ СО РАН, пр. Лаврентьева 3, Новосибирск 630090
kolodin@niic.nsc.ru

Пористые серебряные мембраны сегодня являются важным материалом для решения экологических проблем (например, очистки воды от механических и органических загрязнителей), а также развития современных направлений микроэлектроники (производства элементов «умной» одежды и гибких портативных устройств). Особое внимание исследователи уделяют разработке систем, собранных из наночастиц драгоценного металла по принципу самосборки, поскольку такой подход дает возможности более тонкого регулирования функциональных свойств конечного материала (пористости, смачиваемости и т.д.). При этом выбор наночастиц, стабилизированных в обратных мицеллах, является более предпочтительным и позволяет обеспечить монодисперсность «строительных блоков» будущих мембран.

В рамках данной работы предложен новый способ получения мембран из наночастиц серебра, стабилизированных в концентрированном органозоле с помощью ионного ПАВ (бис(2-этилгексил)сульфосукцината натрия, АОТ). Методика получения серебряных мембран предусматривала четыре основных стадии: 1). синтез и концентрирование наночастиц в обратных мицеллах АОТ / декан; 2). формирование пленки из концентрата частиц на «материнской» подложке методом «Doctor Blade»; 3). термическая обработка пленки (250-500°C в течение 2 часов); 4) отделение пленки от «материнской» подложки с помощью расклинивающей жидкости (погружение в дистиллированную воду в течение 3-4 часов). Содержание серебра в мембранах составляет ~64 ат. % и может быть увеличено до ~82 ат. % с помощью дополнительной термической обработки образцов (250°C в течение 2 часов).

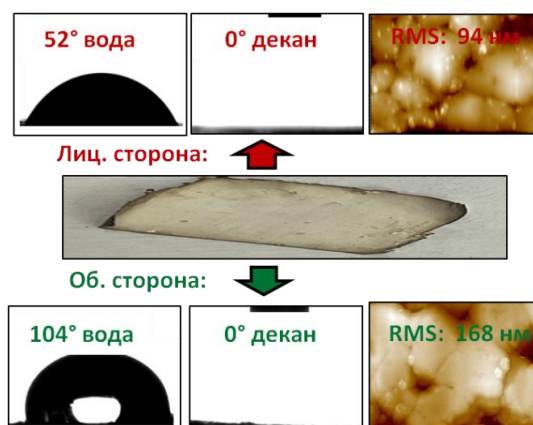


Рис. 1. Серебряная мембрана, полученная при термолизе концентрата при 500°C

Варьирование температуры термолиза концентрата (стадия 2) позволяет значительно влиять на поверхностные свойства конечных мембран. Увеличение температуры с 250 до 500°C позволяет снизить значения толщины и пористости (с 3.9 до 1.7 мкм и с 46 до 24 % соответственно), а также усилить гидрофильные свойства (с 102 до 52°) и повысить шероховатость рабочих поверхностей мембран (с 50 до 168 nm). При этом независимо от температуры образцы проявляют суперолеофильные свойства (рис. 1) и демонстрируют изотропию механических свойств, а асимметрия смачиваемости по воде лицевой и оборотной сторон составляет не менее 35°.

Полиiodo-хлорометаллаты Sb(III), Bi(III) и Te(IV): синтез и свойства нового класса полигалогенидных соединений

Н. А. Коробейников,^a

^aИнститут неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН, пр. Лаврентьева 3,
Новосибирск, 630090
korobeynikov@niic.nsc.ru

Галогенидные комплексы р-элементов демонстрируют большое разнообразие структурных типов, а их физические свойства могут быть полезны с точки зрения ряда потенциальных применений. В частности, экспериментальные фотовольтаические устройства на основе галогенидов свинца за последние десять лет достигли эффективности в 25% [1], что сравнимо с промышленно производимыми кремниевыми солнечными элементами. Однако из-за низкой стабильности получаемых элементов и токсичности свинца разработка и дальнейшее внедрение этих элементов ограничены. В связи с этим исследуются галогенидные комплексы иных элементов со схожей электронной конфигурацией – Sn(IV), Bi(III), Sb(III) или Te(IV).

Другое возможное направление модификации состава, структуры и свойств – целенаправленное получение полигалогенметаллатов [2]. Характерной особенностью данного класса соединений является наличие полигалогенидных фрагментов в структуре. Особенности нековалентных взаимодействий в них можно рассматривать исходя из парадигмы галогенной связи – специфического взаимодействия с участием электрофильных атомов галогенов. Большая часть полигалогенметаллатов содержит и тот же галоген в координационной сфере металла и полигалогенидном фрагменте, как например в полиiodовисмутатах состава $\text{Cat}_3\{[\text{Bi}_2\text{I}_9](\text{I}_2)_3\}$ [3]. В ряде случаев возможно получение гетерогалогенидных соединений – $\text{Cat}_3\{[\text{Bi}_2\text{Cl}_9](\text{Br}_2)_2\}$, $\text{Cat}_2\{[\text{TeBr}_6](\text{I}_2)\}$ [4]. Несмотря на высокое разнообразие полученных соединений, ряд направлений изучен гораздо менее тщательно. Анализ Кембриджской структурной базы данных и литературных источников показал, что ни одного полиiodo-хлорометаллата получено не было, хотя окислительно-восстановительные свойства галогенов допускают формирование таких соединений.

В данной работе рассматривается получение и свойства нового класса полигалогенидных соединений р-элементов – полиiodo-хлорометаллаты сурьмы(III), висмута(III) и теллура(IV). Структурные особенности этих соединений и нековалентные взаимодействия между атомами были изучены с помощью рентгеноструктурного анализа. В ходе исследования были обнаружены новые структурные типы, которые ранее не встречались в химии полигалогенметаллатов. Для соединений, полученных в чистом виде, была оценена термическая стабильность и ширина запрещенной зоны, что важно для прикладных применений.

Автор благодарит научного руководителя к.х.н. Усольцева Андрея Николаевича.

1. Green M.A. et al. // Prog. Photovoltaics Res. Appl. 2022. Vol. 30, № 7. P. 687.
2. Adonin S.A., Sokolov M.N., Fedin V.P. // Coord. Chem. Rev. Elsevier B.V., 2018. Vol. 367. P. 1.
3. Usoltsev A.N. et al. // Inorg. Chem. 2020. Vol. 59, № 23. P. 17320.
4. Novikov A. V. et al. // J. Mater. Chem. A. Royal Society of Chemistry, 2020. Vol. 8, № 42. P. 21988.

β-Дикетонаты калия, рубидия и цезия: строение, термические свойства и получение гетерометаллических производных

Д. В. Кочелаков^а, Н. В. Куратьева^а, Е. С. Викулова^а

^аИХХ СО РАН, пр. Лаврентьева 3, Новосибирск 630090

kochelakov@niic.nsc.ru

Устойчивый интерес к β-дикетонатам металлов связан с разнообразием их свойств в зависимости от строения углеродного скелета аниона, что обуславливает широкий спектр применения. Наименее исследованную группу β-дикетонатов составляют соединения тяжелых щелочных металлов (ТЩМ = K, Rb, Cs). Эти металлоцентры, отличаются низкой плотностью заряда, большими ионными радиусами и высокими координационными числами (от 7-8). В свою очередь, β-дикетонат-ионы проявляют многообразие типов координации, в особенности, фторированные производные за счет контактов как М...О, так и М...F. Таким образом, для фторированных β-дикетонатов ТЩМ можно ожидать проявления структурного разнообразия, что делает их интересными объектами для кристаллохимических исследований. В практическом аспекте, такие соединения могут быть использованы при получении галоидных перовскитов и подобных систем. В последнее время повышается интерес к газофазному получению пленок, содержащих фториды ТЩМ, для эмиссионных приложений. Для этого перспективны также гетерометаллические летучие соединения как single-source прекурсоры, особенно, с включением другого s-металла, в частности, магния.

Суммируя вышесказанное, нами проведено систематическое исследование серии β-дикетонатов ТЩМ с (перфтор)алкильными, ароматическими и содержащими дополнительный донорный атом (O, S) терминальными заместителями. Определены 22 кристаллические структуры (для М = Rb – впервые), в т.ч. побочных продуктов синтеза. Кристаллохимический анализ, дополненный литературными данными, показал, что большинство β-дикетонатов ТЩМ имеют слоистую упаковку. Цепочки формируются для нескольких соединений калия, а 3D каркас – для соединений цезия. Преобладающее КЧ = 8 обычно формируется за счет 3 типов окружения катиона (8O/6O2F/4O4F), среди них наиболее характерен 6O2F. Независимо от формы координационных полиэдров катионов, выявлены базовые структурные мотивы их сочленения (зигзагообразные, линейные и чередующиеся цепочки), на основании чего предложена схема для прогнозирования типа формируемой структуры. Термические свойства всех соединений изучены методом ТГА: исследованы ряды термической стабильности и показано, что введение ароматических терминальных заместителей в анион заметно влияет на данную характеристику. Конечными продуктами разложения являются фториды или, при наличии серосодержащего заместителя – сульфаты.

Среди гетерометаллических производных изучены комплексы типа $M^I[M^{II}(L)_3]$ (M^I = ТЩМ, L = гексафторацетилацетонат-ион), причем в качестве M^{II} впервые рассмотрен s-элемент (Mg), а также d-металл (Co) для сравнения. Такие комплексы имеют цепочечное строение за счет контактов M^I-F (3-6 шт./ион) и проявляют достаточную летучесть, что показано с помощью ТГА и сублимационных тестов. При M^I = K, Rb, включение 18-краун-6-эфира (18C6) приводит к формированию комплексов $[M^I(18C6)][M^{II}(L)_3]$, в которых количество контактов M^I-F уменьшается до 2 шт./ион вследствие насыщения КЧ катионов нейтральным лигандом. Термическая стабильность таких соединений существенно понижается. При M^I = Cs, добавление 18C6 приводит к изменению стехиометрии комплексов ($M^I/18C6$ = 2/3 по сравнению с 1/1).

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект №24-79-10272).

**Использование машинного обучения для предсказания свойств
люминесцентных комплексов иридия(III) на основе новой базы данных
IrLumDB**

Л.В. Краснов, С.В. Татарин, М.М. Минин, С.И. Беззубов

ИОНХ РАН, Ленинский пр. 31, Москва 119991

lewa.krasnovs@gmail.com

Бис-циклометаллированные комплексы иридия(III) представляют собой мощные фосфоресцирующие материалы, находящие применение в PhOLED-устройствах, фотокатализе, биомедицинских технологиях и оптоэлектронике. Тем не менее, создание новых соединений остаётся ресурсоёмким процессом, поскольку традиционные квантово-химические подходы могут быть как неточными, так и чрезмерно затратными по вычислениям.

В рамках данной работы предложены подходы на основе машинного обучения для предсказания длины волны люминесценции (λ_{max}) и квантового выхода (PLQY) иридиевых комплексов с бис-циклометаллированием. Собрана и представлена база IrLumDB, включающая экспериментальные данные по люминесцентным свойствам 1287 различных соединений. Для предсказаний используются исключительно SMILES-форматы лигандов, что делает процесс моделирования проще и доступнее.

Построенные модели машинного обучения демонстрируют точность MAE = 18.3 нм при предсказании λ_{max} , MAE = 0.129 для PLQY, а также достигают 72.4% точности в задаче классификации PLQY.

Предложенные модели были протестированы на 33 новых соединениях и показали сопоставимые с современными DFT-расчётами результаты. Применение предложенного метода позволяет ускорить скрининг новых люминесцентных соединений, автоматизировать подбор кандидатов и повысить продуктивность процесса их разработки[1].

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 24-73-10232).

[1] S. V. Tatarin, L. V. Krasnov, E. V. Nykhrikova, M. M. Minin, D. E. Smirnov, A. V. Churakov, S. I. Bezzubov, *J. Mater. Chem. C*. **2025**, *13*, 8217-8227.

Наноккомпозиты спин-кроссовер – графен: синтез и магнитные свойства $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3\text{A}_2@\text{G}$ ($\text{A} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{NO}_3^-$)

Л.Г. Лавренова, В.Г. Макотченко, Е.В. Коротаев, Е.Ю. Герасимов, А.И. Булавченко

ИНХ СО РАН, пр. Лаврентьева 3, Новосибирск 630090

ludm@niic.nsc.ru

Изменение спиновой мультиплетности, спин-кроссовер (СКО), может происходить под влиянием внешних условий: температуры, давления, облучения светом определенной длины волны и других факторов [1]. В комплексах железа(II) с полиазотистыми гетероциклическими лигандами при определенных условиях проявляется спин-кроссовер $^1\text{A}_1 \leftrightarrow ^5\text{T}_2$, который в ряде соединений сопровождается термохромизмом. Характерное для данных соединений свойство бистабильности – способность к существованию в двух состояниях: низкоспиновом ($S=0$) и высокоспиновом ($S=2$) с достаточно продолжительным временем жизни – обуславливает их перспективность для широкого спектра потенциальных приложений, таких как создание устройств оптоэлектроники, молекулярной электроники и спинтроники. Для практического применения необходимо получение кинетически устойчивых наночастиц бистабильных комплексов, проявляющих СКО вблизи комнатной температуры [2].

Ранее в нашей группе выполнен цикл работ по синтезу и исследованию комплексов железа(II) с тремя классами полиазотистых гетероциклических лигандов, производных 1,2,4-триазола, *трис*(пиразол-1-ил)метана и 2,6-*бис*(1*H*-имидазол-2-ил)пиридина [3, 4]. Большинство полученных соединений проявляют резкий СКО $^1\text{A}_1 \leftrightarrow ^5\text{T}_2$ и термохромизм: переход цвета розовый (пурпурный) \leftrightarrow белый (оранжевый). В докладе будет представлена работа по синтезу и исследованию наноккомпозитов состава $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3\text{A}_2@\text{G}$ (NH_2trz = 4-амино-1,2,4-триазол; $\text{A} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{NO}_3^-$). В качестве основы был использован несколькослойный графен (G), образующийся при СВЧ-нагреве интеркалированного соединения полифториддиуглерода с ацетоном по разработанному ранее методу [5]. Структуру и микроструктуру образцов исследовали методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения. Эффективный гидродинамический диаметр частиц в спиртовых золях определяли методом динамического рассеяния света (фотон-корреляционной спектроскопии, ФКС).

Изучение зависимости $\mu_{\text{эфф}}(T)$ показало, что наноразмерные комплексы обладают СКО $^1\text{A}_1 \leftrightarrow ^5\text{T}_2$, температура и характер которого зависит от размера частиц.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

- [1] Halcrow M.A. Spin-Crossover Materials Properties and Applications. U.K: J. Wiley & Sons Ltd., **2013**, 568 p.
- [2] Lalioti N., Charitos A., Parthenios J., Malina O., Polaskova M., Petr M., Tangoulis V. *Molecules*, **2023**, 28, 5816 (1-12).
- [3] Lavrenova L. G., Shakirova O. G. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2013**, 5-6, 670.
- [4] Лавренова Л.Г. Журн. структур. химии, **2025**, 66 (4), 143722 (1-67).
- [5] Makotchenko V.G., Grayfer E.D., Mikheev A.N.; Arzhannikov A.V; Saprykin A. I., *Chem. Commun.*, **2020**, 56, 12.

Предсказание свойств металл-органического каркаса UiO-66 методами машинного обучения

К. П. Ларионов^а, В. Ю. Евтушок^{а,б}

^а ИК СО РАН, пр. Лаврентьева 5, Новосибирск 630090

^б НГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090

k.larionov@g.nsu.ru

UiO-66 является первым представителем Zr-содержащих металл-органических координационных полимеров (Zr-МОКП) [1]. Высокая термическая и гидролитическая стабильность, а также каталитическая активность в широком спектре реакций, сделали UiO-66 третьим по счету МОКП в мире по общему количеству упоминаний в литературе [1].

Высокая стабильность UiO-66 позволяет синтезировать его в различных условиях и широко варьировать концентрации реагентов, добавки различных неорганических и органических кислот-модуляторов, воды и так далее. Подобные вариации в условиях синтеза приводят к заметным различиям в свойствах получаемых образцов UiO-66. Например, удельная поверхность UiO-66, определяемая методом БЭТ, может меняться от 700 до 1800 м²/грамм, а размер получаемых частиц — от нанометровых (10-20 нм) до микрометровых масштабов (>1000 нм). Схожий разброс значений наблюдается и для дефектности разных образцов UiO-66.

На сегодняшний день не существует общего решения, которое позволяло бы количественно предсказывать свойства UiO-66 исходя только из условий синтеза. В данной работе мы показываем, что модели машинного обучения, основанные на алгоритмах градиентного бустинга и обученные на относительно небольших объемах экспериментальных данных, позволяют предсказывать значения удельной поверхности, размер частиц и общую дефектность UiO-66, а также демонстрируют высокую точность [2]. Полученные модели позволяют ранжировать параметры синтеза по степени их влияния на свойства получаемых материалов, а также визуализировать их совместное влияние для широкого диапазона значений.

В комбинации с методами безградиентной оптимизации нами также была разработана рекомендательная система, которая способна с высокой точностью предсказывать условия синтеза UiO-66 с заданными свойствами (<https://github.com/kirloy/diyUiO-66>).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 21-73-00239).

[1] Winarta, J., Shan, B., McIntyre, S. M.; Ye, L., Wang, C., Liu, J., Mu, B. *Crystal Growth & Design*, **2019**, 20, 1347-1362.

[2] Larionov, K.P., Evtushok, V.Y. *Chem. Mater.*, **2024**, 36, 9, 4291–4302.

Особенности взаимодействия редкоземельных и переходных металлов с гетероциклическими β -дикетонами

М. А. Лутошкин,^a

^aИнститут Химии и Химической Технологии СО РАН, г. Красноярск
maximsfu@yahoo.com

π -Сопряженные комплексы редкоземельных металлов обладают разнообразными спектральными и термодинамическими свойствами, которые в значительной мере зависят от характера связи между металлом и лигандом. Перфторированные гетероциклические дикетоны способны образовывать устойчивые сопряженные хелатные комплексы с d- и f-металлами, в которых эффекты делокализации π - и σ -донорных заместителей гетероциклического кольца напрямую влияют на взаимодействие с ионами металлов в водных растворах. В данной работе была изучена серия несимметричных 1,3-дикарбонильных лигандов, синтезированы несколько новых дикетонов с халькогенсодержащими и полифторароматическими заместителями, определены их кислотно-основные, keto-енольные и хелатообразующие свойства методами оптической спектрофотометрии и квантовохимическим моделированием. Для всех лигандов были определены константы устойчивости монокомплексов с шестнадцатью редкоземельными и несколькими переходными металлами. Было показано [1], что в ряду металлов наблюдается характерная корреляция между свободной энергией Гиббса хелатирования и кулоновским потенциалом металла, однако степень корреляции заметно зависит от характера заместителей (Рис. 1).

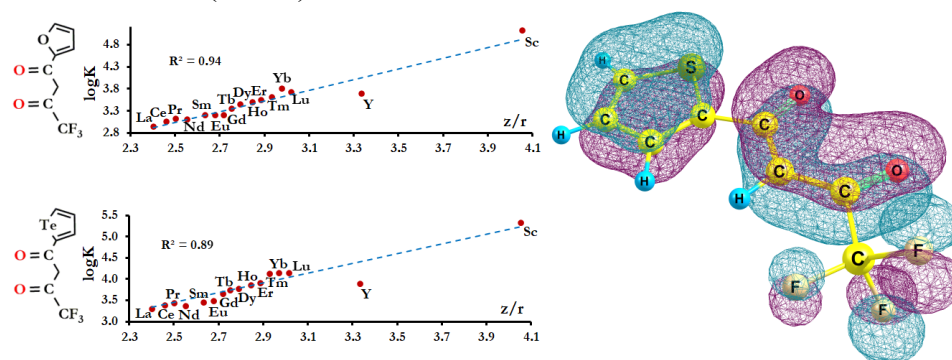


Рис. 1. Типичная структура π -делокализованной молекулярной орбитали ионизированной формы дикетонов (справа) а также корреляция между константами устойчивости и ионным потенциалом металлов (слева).

В ряду лигандов наблюдается увеличение констант образования в ряду заместителей 2-фуриил < 2-теноил < 2-селенофен < 2-теллуурофен, что свидетельствует о наличии нековалентных взаимодействий. Анализ массива спектральных данных показал, что устойчивость комплексов и координационное число металла напрямую влияют на смещение максимума в спектре поглощения комплекса в красную область относительно анионной формы лиганда [2].

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (FWES-2021-0012) с использованием оборудования КРЦКП ФИЦ “КНЦ СО РАН”.

- [1] М.А. Lutoshkin, *J. Phys. Chem. A*, **2023**, 40, 8383–8391.
- [2] М.А. Lutoshkin, I.V. Taydakov, P.I. Matveev, *New J. Chem.* **2024**, 48, 18045-18049.

Металл-органические координационные полимеры серий НИС-10 и НИС-20 для разделения углеводов

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

ИНХ СО РАН, пр. Лаврентьева 3, Новосибирск 630090

lysova@niic.nsc.ru

Металл-органические координационные полимеры представляют собой относительно новый, но быстро развивающийся класс неорганических соединений, построенных на основе ионов или кластеров металлов, связанных между собой мостиковыми органическими лигандами в одно-, двух- или трехмерные структуры, способные сохранять свою развитую внутреннюю поверхность после ужаления гостевых молекул растворителя, занимающих поры каркасов после синтеза. Благодаря своей развитой внутренней поверхности металл-органические координационные полимеры рассматриваются как потенциальные адсорбенты, сенсоры на различные, в том числе вредные вещества, гетерогенные катализаторы и носители и т.д.

Недавно нами синтезировано две серии новых трехмерных металл-органических координационных полимеров, построенных на основе двенадцатиядерных колесообразных строительных блоках $\{Zn_{12}(RCOO)_{12}(glycolate)_6\}$ ($glycolate^{2-}$ = этилендиолат, 1,2-пропилендиолат, 1,2-бутилендиолат, 1,2-пентиленидиолат, глицерат): серия НИС-10 включает в себя 2,5-тиофендикарбоксилат и представляет собой микропористые соединения с одномерными каналами диаметром (1.8-5.5) Å, размер которых определяется природой входящего в структуру гликоля; серия НИС-20 включает в себя изофталат и представляет собой мезопористые соединения с мезополостями диаметром ~25 Å, входы в которые осуществляются через колесообразные строительные блоки $\{Zn_{12}(RCOO)_{12}(glycolate)_6\}$, внутренних размер которых может изменен или же они могут быть функционализированы путем изменения природы используемого в синтезе гликоля.

После активации соединения серии НИС-10 продемонстрировали высокие факторы адсорбционной селективности CO_2/N_2 , а также управляемую варьированием длины алкильного заместителя гликоля селективность бензол/циклогексан [1]. Соединения серии НИС-10 также показали предпочтительную адсорбцию этана по отношению к этилену, что является достаточно редким явлением. Примечательно, что необычная инвертированная адсорбционная селективность этан/этилен сохранилась и стала даже лучше для мезопористых каркасов серии НИС-20 [2]. Более того, каркасы серии НИС-20 продемонстрировали высокие факторы адсорбционной селективности пропан/пропилен, пропилен/этилен, пропан/этан, пропан/метан и этан/метан. Проточно-адсорбционные эксперименты подтвердили эффективное разделение двойных и тройных газовых смесей алканов на металл-органических координационных полимерах данной серии [3].

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

[2] A. A. Lysova, D. G. Samsonenko, K. A. Kovalenko, A. S. Nizovtsev, D. N. Dybtsev, V. P. Fedin, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2020**, *59*, 20561.

[3] A. A. Lysova, K. A. Kovalenko, A. S. Nizovtsev, D. N. Dybtsev, V. P. Fedin, *Chem. Eng. J.*, **2023**, *53*, 139642.

New d-metals complexes with 2,1,3-benzothiadiazole-5,6-dithiolate

P.A. Martynenko, D.A. Bashirov, T.S. Sukhikh, S.N. Konchenko

ИХХ СО РАН, пр. Лаврентьева 3, Новосибирск 630090

p.martynenko@alumni.nsu.ru

2,1,3-benzothiadiazoles (btd) are one of the subclasses of heteroaromatic compounds. Due to their photophysical and electron-withdrawing properties, btd derivatives are promising for creating sensors, OLEDs, solar cells and OFET which are actively used in contemporary microelectronics. For these applications, both organic btd derivatives and their coordination compounds are of interest.

In this work, 2,1,3-benzothiadiazole-5,6-dithiol (H_2btdas) was chosen as the object of study. Dianion form can be obtained from H_2btdas and corresponding 2,1,3-benzothiadiazole-5,6-dithiolate ($btdas^{2-}$) acts as a transition metal ligand. However, at present only a few homoligand complexes of transition metals are known, information on the luminescent properties of which is absent, and we have already studied a number of heteroligand complexes of Pt and Pd [1], so a series of fluorescent homoligand complexes of Zn(II), Cd(II), complex of Fe(III) which is promising for use in catalysis [2] and bimetallic complexes of Y and Zn(II) with ($btdas^{2-}$) were obtained. The structure of the obtained compounds was determined by X-ray diffraction.

Additionally, the physicochemical properties of the resulting compounds were studied. Time-dependent density functional theory has been applied to the computation of electronic absorption spectra of transition metal complexes and some organic derivatives. The resulting simulated spectra are generally in good agreement with experimental spectra.

[1] Martynenko, P., Bashirov, D., Sukhikh, T., & Konchenko, S. *Inorganica Chimica Acta*, **2025**, 581, 122636.

[2] Martynenko, P., Bashirov, D., Sukhikh, T., & Konchenko, S. *JSC*, 2025. 10.26902/JSC_id146068

Исследование фотофизических свойств комплекса родия в качестве потенциального препарата в фотохимиотерапии

В.А. Мещерякова,¹ В.П. Гривин,¹ К.С. Ершов,¹ Е.М. Глебов,¹ Д.Б. Васильченко,² А.Е. Зазуля,² А.А. Мельников¹

¹ ИХКГ СО РАН, ул. Институтская 3, Новосибирск 630090

² ИНХ СО РАН, пр. Лаврентьева 3, Новосибирск 630090

v.meshcheryakova@g.nsu.ru

Традиционные химиотерапевтические препараты, такие как цисплатин, обладают высокой токсичностью и ограниченной эффективностью. В результате в ходе терапии возникают побочные эффекты и осложнения [1]. Альтернативой является фотодинамическая терапия (ФДТ), однако её действие снижается в гипоксических условиях. В этом контексте дириодиевые комплексы, в частности $\text{Rh}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_2(\text{dppn})_2$ (dppn = бензо[і]дипиридо[3,2-а:2ϕ,3ϕ-с]феназин), представляют особый интерес, поскольку сочетают механизмы ФДТ и фотохимиотерапии (ФХТ), действуя как в кислород-зависимых, так и в кислород-независимых условиях [2].

В работе исследованы фотофизические и фотохимические свойства комплекса $\text{Rh}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_2(\text{dppn})_2$ с использованием линейки стационарных (УФ-спектроскопия, капиллярный электрофорез) и импульсных (лазерный импульсный фотолиз, сверхбыстрая кинетическая спектроскопия, времяразрешенное детектирование синглетного кислорода) методов. Это позволило установить механизм фотоиндуцированных процессов во временном диапазоне от 100 фс до часов [3].

Единственным фотохимическим процессом является фотозамещение ацетат-лиганда на молекулу воды с квантовым выходом 0,026%. При этом комплекс демонстрирует генерацию синглетного кислорода (2–8%), что указывает на двойной механизм действия: через активные формы кислорода и прямое взаимодействие с ДНК. Эксперименты выявили образование триплетного состояния $^3\text{MC}^*$ с временем жизни 6,2 мкс, что способствует его светочувствительной активности в клеточной среде.

Дизайн нестехиометричных ZrO_2 -катализаторов дегидрирования легких алканов, полученных методом лазерного испарения

А.А. Нашивочников, А.И. Костюков, В.Н. Снытников

ФИЦ ИК СО РАН, пр. Лаврентьева 5, Новосибирск 630090

mataiassaiatam17@gmail.com

Ежегодно растущий спрос на низшие олефины стимулирует исследователей к разработке новых, экономически и экологически более выгодных катализаторов дегидрирования легких алканов. Недавно было показано, что ZrO_2 -катализаторы, активность которых определяется числом кислородных вакансий, являются одной из самых многообещающих альтернатив промышленным катализаторам дегидрирования [1].

В данной работе с использованием сред с различными окислительно-восстановительными свойствами был получен ряд ZrO_2 -катализаторов различного стехиометрического состава. Для этого методом лазерного испарения в атмосфере Ar и He с добавлением H_2 или O_2 были синтезированы образцы тетрагонального ZrO_2 с размером частиц 8–10 нм. По данным NH_3 -ТПД, ФЛ-спектроскопии, ЭСДО и РФЭС, число кислородных вакансий уменьшается в ряду $ZrO_2 (He+H_2) > ZrO_2 (Ar+H_2) > ZrO_2 (He) > ZrO_2 (Ar) \sim ZrO_2 (Ar+O_2)$. При этом данные NH_3 -ТПД также указывают на то, что подбор среды во время синтеза позволяет регулировать кислотность образцов. Установлено, что все синтезированные образцы демонстрируют высокие конверсии $i-C_4H_{10}$ и селективности по $i-C_4H_8$ [2]. Однако увеличение количества кислородных вакансий в образцах приводит к менее выраженному эффекту активации катализатора в ходе реакции. Так, наибольшая конверсия 52 % и селективность 86 % были получены для образца $ZrO_2 (He+H_2)$, для которого активация вовсе не наблюдалась. При этом удельный выход изобутилена для образцов, синтезированных в водородсодержащих атмосферах, был выше по сравнению с образцами, полученными в окислительной и инертной атмосферах, в течение всего времени реакции. Таким образом, использование восстановительной атмосферы в ходе синтеза является эффективным методом повышения каталитической активности ZrO_2 -катализаторов дегидрирования.

Полученные результаты также свидетельствуют о том, что каталитическая активность таких катализаторов определяется в первую очередь количеством кислородных вакансий, а не восстанавливаемостью оксида, как считалось ранее [3], что дает новое представление о дизайне ZrO_2 -катализаторов дегидрирования.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Новосибирской области (проект 24-23-20066).

[1] T. P. Otroshchenko, V. A. Kondratenko, U. Rodemerck, D. Linke, E. V. Kondratenko, Catal. Sci. Technol., **2017**, 7, 4499.

[2] A. A. Nashivochnikov, A. I. Kostyukov, N. A. Zaitseva, A. A. Pochtar', V. N. Panchenko, N. A. Sokovikov, A. V. Zhuzhgov, A. I. Lysikov, S. V. Cherepanova, V. N. Snytnikov, Fuel, **2025**, 381, 133515.

[3] T. Otroshchenko, O. Bulavchenko, H. Thanh, J. Rabeah, U. Bentrup, A. Matvienko, U. Rodemerck, B. Paul, R. Kraehnert, D. Linke, E. Kondratenko, Appl. Catal. A, Gen., **2019**, 585, 117189.

Гибридные соли на основе катионных М₆ кластерных комплексов (М = Мо, W) и анионного полиоксвольфрамата типа Линдквист. Синтез и фотокаталитическая активность

А. А. Петунин, Ю. А. Воротников, М. А. Шестопалов

ИНХ СО РАН, пр. Лаврентьева 3, Новосибирск 630090

petunin@niic.nsc.ru

Одним из основных направлений в изучении октаэдрических кластерных комплексов молибдена и вольфрама является поиск возможных применений их уникальных свойств. За счёт широкой полосы поглощения данные соединения всё чаще рассматриваются в качестве фотокатализаторов, например при разложении различных органических загрязнителей, которые обширно представлены в сточных водах промышленных предприятий. Механизм разложения основан на способности фотоактивных соединений образовывать под действием света активные частицы, губительные для органических молекул. Однако при получении катализатора процесс не ограничивается подбором наиболее активных веществ, важную роль играет также их стабильность и сохранение активности при циклическом использовании.

Выбор фотоактивного соединения был основан на статье, посвящённой изучению биологических свойств и гидролитической стабильности $[M_6I_8(DMSO)_6](NO_3)_4$ (М = Мо, W) [1]. Для получения стабильного в водной среде соединения предложена замена противоионов на объёмные молекулы полиоксвольфрамата $W_6O_{19}^{2-}$. Помимо этого комбинирование электронобогатых кластерных комплексов и электронобедных полиоксометаллатов может привести к получению системы с трансфером электронов/энергии, что может положительно сказаться на их активности.

Доклад посвящён новому методу синтеза комплексов с ДМСО-лигандами $[M_6I_8(DMSO)_6](I_3)_4$ (М = Мо, W) [2], последующему получению на их основе гибридных солей $[M_6I_8(DMSO)_6](W_6O_{19})_2$ (М = Мо, W) и исследованию их фотокаталитической активности в реакции разложения флуоресцентного красителя «родамин Б».

[1] E. V. Svezhentseva, Y. A. Vorotnikov et al., Chem. Eur. J. **2018**, 24, 68.

[2] A. A. Petunin, Y. A. Vorotnikov, M. A. Shestopalov, Inorg. Chim. Acta. **2024**, 569, 122123.

Сорбция наночастиц серебра и золота и катионных красителей из водных растворов на аморфный диоксид кремния

Т. Ю. Подлипская, М. Г. Демидова, Н. О. Шапаренко, В. В. Татарчук, А. И. Булавченко
 ИХ СО РАН, пр. Лаврентьева 3, Новосибирск 630090
 tatyana.p@niic.nsc.ru

Формирование композитных материалов, состоящих из наночастиц-плазмоников и красителей на неорганических оксидных носителях, является актуальной задачей для многих современных приложений. В представленной работе исследована возможность сорбционного получения композитов из ряда популярных катионных красителей и наночастиц серебра и золота.

Синтез и концентрирование наночастиц серебра и золота. Показано образование стабильных золей золота ($\lambda_{\text{max}} = 520$ нм) [1] и серебра ($\lambda_{\text{max}} = 410$ нм) в водных растворах бис(2 – этилгексил)сульфосукцината натрия с использованием гидразина в качестве восстановителя. Средний размер наночастиц золота составляет ~10 нм (**рис. 1а**). Для концентрирования и очистки наночастиц серебра и золота от примесей после синтеза использовали высокоскоростное центрифугирование (15000 об/мин). Наночастицы охарактеризовали методами спектрофотометрии, фотон-корреляционной спектроскопии (ФКС) и фазового анализа рассеянного света (PALS). Выходы (R, %) наночастиц и коэффициенты концентрирования (K) составили: R=57% и K=130 для серебра и R=86% и K=65 для золота, соответственно. В центрифужных концентратах наночастицы серебра ($\zeta = -28 \pm 1$ мВ) и золота ($\zeta = -29 \pm 1$ мВ) отрицательно заряжены с диаметром металлического ядра (по ФКС) 13.6 ± 0.6 и 10.0 ± 0.4 нм, соответственно.

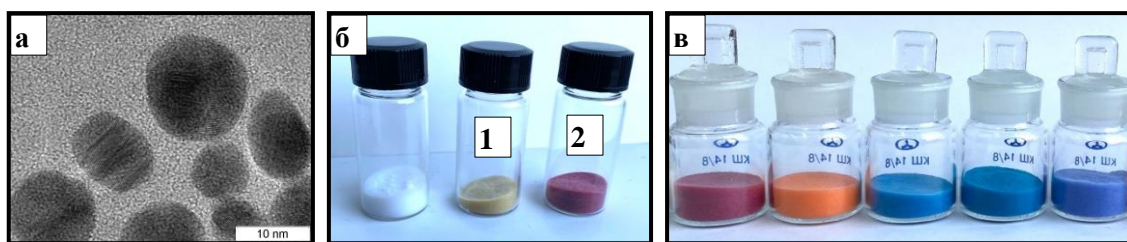


Рис. 1. ПЭМ – изображения наночастиц золота (**а**) и фото порошков SiO₂ (**б, в**) до и после сорбции наночастиц (**б**) серебра (1) и золота (2) и красителей (**в**) из водных растворов.

Модификация поверхности аморфного диоксида кремния. Композиты SiO₂@Ag и SiO₂@Au были получены сорбцией наночастиц Ag и Au из разбавленных центрифужных концентратов на SiO₂ (выход 80–85%). Золотистая (SiO₂@Ag) и вишневая (SiO₂@Au) окраски порошков (**рис. 1б**) свидетельствуют о хорошей сорбционной способности наночастиц серебра и золота. Композиты состава SiO₂@краситель были также получены сорбционным способом из водных растворов красителей: нейтрального красного (NR), родамина Ж, малахитового зеленого, бриллиантового зеленого и метиленового синего (MB) (**рис. 1в**, слева направо)

Построение изотерм сорбции NR и MB из водных растворов показало относительно невысокую предельную емкость сорбента: 2 мг/г (для NR) и 4.5 мг/г (для MB). Такие системы перспективны для изучения совместной сорбции наночастиц (Ag или Au) и красителей, а также получения на их основе гибридных материалов не только состава SiO₂@Me, но и состава SiO₂@Me@краситель (где Me = Ag, Au) для медико-биологического, фотовольтаического и фотокаталитического применений.

[1] Т. Ю. Подлипская, А. И. Булавченко // Журн. неорган. химии, **2016**, 61, 944.

Проводящие покрытия на основе концентрированных органозолой серебра и золота, стабилизированных неионными биоразлагаемыми поверхностно-активными веществами марки Ecosurf

П. С. Поповецкий

ИНХ СО РАН, пр. Лаврентьева 3, Новосибирск 630090

popovetskiy@niic.nsc.ru

Печатная электроника относится к одной из ключевых тематик современных научных исследований. Ежегодно публикуется более 500 статей, посвященных разработке новых рецептур чернил для печатной электроники. Технологии функциональной печати могут существенно упростить и удешевить производство электронных компонентов, что в первую очередь представляет интерес для изготовления радиоантенн, гибких дисплеев, солнечных батарей, сенсоров, «умной одежды» и не только. По экспертным оценкам, в ближайшие несколько лет рынок гибкой и печатной электроники превысит 70 миллиардов долларов США. Для решения задач достижения высокой удельной электропроводности печатного паттерна обычно применяются чернила на металлической основе. Чаще всего используется серебро и медь. Чернила на основе наночастиц золота представляют интерес для сенсорных и биомедицинских приложений, благодаря их уникальным оптическим свойствам.

Для получения чернил для печатной электроники на основе наночастиц металлов предпочтение отдается конденсационным способам синтеза с использованием ограничивающих темплатов – «нанореакторов» супрамолекулярной природы (так называемый подход «снизу вверх»). Одними из наиболее популярных темплатов являются мицеллы поверхностно-активных веществ (ПАВ) обратного типа, благодаря удобству контроля размера получаемых с их использованием наночастиц. При этом также важен контроль агрегативной устойчивости наночастиц, который во многом определяется энергией их электростатического взаимодействия. Однако выбор ПАВ, обеспечивающих ненулевой электрокинетический потенциал наночастиц, весьма ограничен. Наиболее эффективные заряжающие ПАВ либо содержат трудно удаляемые элементы в составе, либо обладают низкой солюбилизующей способностью и плохо подходят для синтеза наночастиц.

Данная работа посвящена получению проводящих покрытий на основе концентрированных органозолой серебра и золота, стабилизированных неионными ПАВ марки Ecosurf (SA4 и EH3). Данные ПАВ относятся к классу этоксилатов и не являются «заряжающими». Тем не менее, для наночастиц, стабилизированных таким типом ПАВ, нами было обнаружено [1] и детально изучено [2] явление неводного электрофореза в среде предельных углеводородов. Данное явление было использовано для концентрирования наночастиц с высокими коэффициентами концентрирования и степенями извлечения. Исследуемые ПАВ обладают высокой потерей массы при сравнительно низких температурах. На основе концентратов наночастиц термической обработкой были получены покрытия с низким электрическим сопротивлением и содержанием металла до 97% масс [1]. В случае золота покрытия также обладают высокой пористостью и сохраняют электропроводность при механическом воздействии, что представляет интерес для технологий гибкой электроники [3].

[1] P. S. Popovetskiy, A. V. Kasyanov, E. A. Maximovskiy, P. E. Plyusnin, *J. Molecular Liq.*, **2023**, 374, 121273.

[2] P. S. Popovetskiy, S. A. Petrochenko, *Electrophoresis.*, **2024**, 45, 1955.

[3] P. S. Popovetskiy, V. S. Chubar, V. S. Sulyaeva, *J. Molecular Liq.* in press.

Люминесцентные сенсорные свойства металл-органических координационных полимеров на основе ионов лантаноидов и производных 2,1,3-бензохалькогенадиазолов

А. С. Потапов,^a С. Юй,^b Е. Р. Дудко,^a В. П. Федин^a

^aИИХ СО РАН, пр. Лаврентьева 3, Новосибирск 630090

^bДаляньский политехнический университет, Китай, г. Далянь 116024

potapov@niic.nsc.ru

В докладе представлены результаты исследования ряда металл-органических координационных полимеров (МОКП) на основе катионов редкоземельных металлов Eu^{3+} и Tb^{3+} с использованием конформационно подвижных тетракарбоновых кислот – производных дифенилового эфира, а также производных 2,1,3-бензохалькогенадиазолов. Полученные соединения были охарактеризованы с точки зрения их люминесцентных и сенсорных свойств [1-3].

Два новых координационных полимера, **НПС-2-Eu** и **НПС-2-Tb**, состава $\{[\text{Ln}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HL})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (Рис. 1а), были получены с использованием гибкого тетракарбоксилатного лиганда – 4-(2,5-дикарбоксифеноксифталевого) кислоты (H_4L). Эти соединения имеют слоистую структуру [2]. Особый интерес представляет НПС-2-Tb, который обладает высокой химической стабильностью в водных растворах, устойчивостью к действию кислот и щелочей, термической стабильностью, высоким квантовым выходом фотолюминесценции (79%).

Кроме того, данный МОКП проявил высокую селективность и чрезвычайно низкий предел обнаружения (1,1 нмоль/л) антибиотика офлоксацина в воде. Время отклика сенсора составило менее 6 секунд, что делает его перспективным для анализа водных сред.

Также были синтезированы люминесцентные МОКП состава $\{[\text{Ln}_2(\text{H}_2\text{O})_3(\text{L}_{\text{pz}})_3] \cdot \text{MeCN} \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (где $\text{H}_2\text{L}_{\text{pz}} = 1,1'$ -метиленис(1Н-пиразол-4-карбоновая кислота)), обозначенные как **НПС-3-Ln** (Рис. 1б) [3]. Эти соединения продемонстрировали сверхвысокую чувствительность люминесцентного отклика на катионы Hg^{2+} и способность детектировать антибиотик сульфадиазин с пределом обнаружения менее 1,0 нмоль/л. Важно отметить, что данные МОКП успешно применялись для определения этих веществ в имитированной плазме крови и моче, что подтверждает их практическую применимость в биомедицинском анализе.

Таким образом, разработанные металл-органические координационные полимеры представляют собой перспективные материалы для создания высокочувствительных сенсоров, способных детектировать следовые количества токсичных и биологически значимых соединений в различных средах.

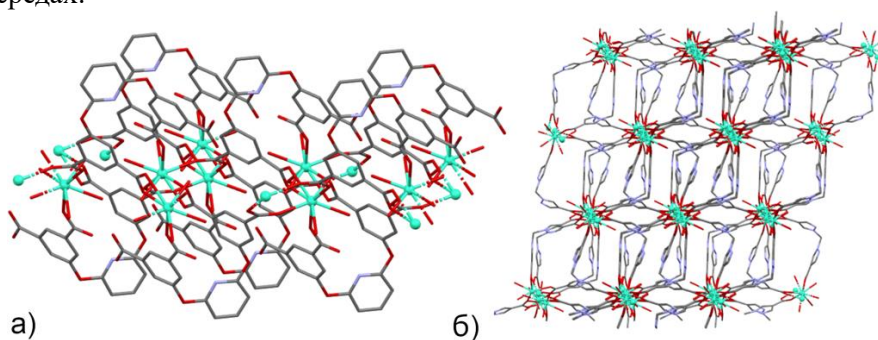


Рис. 1. Фрагмент слоя соединения НПС-2-Tb (а) и каркаса НПС-3-Tb (б)

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 23-43-00017).

[1] X. Yu, A.A. Ryadun, D.I. Pavlov, T.Y. Guselnikova, A.S. Potapov, V.P. Fedin, *Angew. Chemie Int. Ed.*, **2023**, 62, e202306680.

[2] X. Yu, A.A. Ryadun, D.I. Pavlov, T.Y. Guselnikova, A.S. Potapov, V.P. Fedin, *Adv. Mater.*, **2024**, 36, 2311939.

[3] X. Yu, D.I. Pavlov, A.A. Ryadun, K.A. Kovalenko, T.Y. Guselnikova, E. Benassi, A.S. Potapov, V.P. Fedin, *Angew. Chemie Int. Ed.*, **2024**, 63, e202410509.

Десольватированные комплексы Sm^{2+} , Eu^{2+} , Yb^{2+} с объемными N,N-донорными лигандами: особенности олигомеризации и восстановительные свойства

Н. А. Пушкаревский,^a В. Е. Селезнев^{a,б}, Т. С. Сухих,^a О. А. Миронова,^a С. Н. Конченко^a

^aИХХ СО РАН, пр. Лаврентьева 3, Новосибирск 630090

^бНГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090

nikolay@niic.nsc.ru

Восстановительные свойства комплексов лантаноидов(II) активно используются для исследования процессов активации малых молекул, а также для стабилизации анион-радикалов (например, кетильных) и необычных полиядерных анионных форм (таких как P_8^{4-} , $\{(\text{FeCr}^*)_2(\mu\text{-P}_{10})\}^{2-}$) в координационной сфере (КС) лантаноидов. Как правило, получение исходных комплексов лантаноидов(II) проводится через сольватированные нейтральными донорами иодиды, например, $\text{LnI}_2(\text{thf})_n$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Yb}$; $n = 2-5$; $\text{thf} = \text{ТГФ} = \text{тетрагидрофуран}$), с последующей заменой иодидов на анионные органические лиганды. Остающиеся в КС нейтральные доноры потенциально могут приводить к нежелательной реакционной способности при их восстановительной активации, например, приводящей к раскрытию цикла (для ТГФ), образованию метилатов (для диметоксиэтана), или димеризации (для CH_3CN). Для избавления от таких донорных молекул обычно используют объемные заместители в анионных лигандах, способствующие изоляции комплексов Ln^{2+} с низким КЧ и закрытой КС; однако, это же приводит к сниженной реакционной способности из-за блокировки центрального атома.

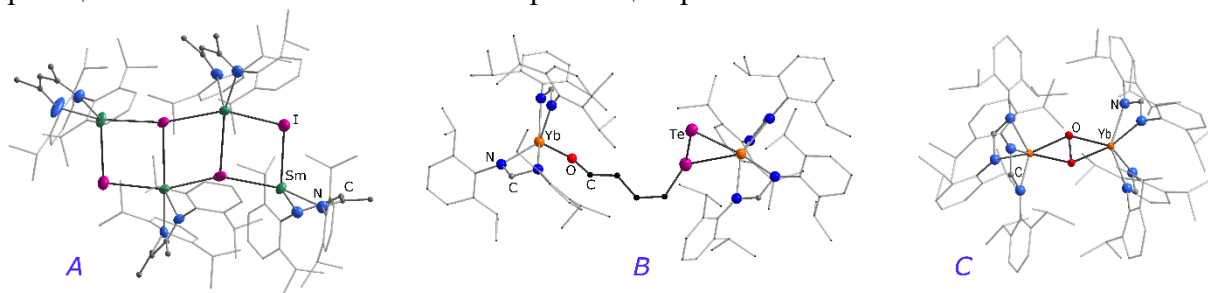


Рис. 1. А: бессольватный комплекс $[\{\text{SmNacnac}\}_4\text{I}_4]$; В: раскрытый цикл ТГФ в $[\{\text{Yb}(\text{Form})_2\}_2(\mu\text{-O}(\text{CH}_2)_4\text{Te}_2)]$; С: продукт восстановления O_2 до пероксида, $[\{\text{Yb}(\text{Form})_2\}_2(\mu\text{-O}_2)]$.

Мы исследуем способы получения десольватированных комплексов лантаноидов (то есть, не содержащих нейтральных доноров) с доступной координационной сферой. В работе были использованы два N,N-хелатных лиганда с объемным 2,6-диизопропил-фенильным (dipp) заместителем у атомов азота: дикетиминатный $(\text{HC}(\text{CMe}(\text{Ndipp}))_2)^-$ (Nacnac^-) и формаминадинатный $(\text{HC}(\text{Ndipp})_2)^-$ (Form^-), различающиеся гибкостью и степенью стерического экранирования [1,2]. В докладе будут обсуждены: (а) способы десольватации и варианты насыщения КС в отсутствие доноров; (б) реакционная способность стехиометрических олигомерных комплексов; (в) различия, определяемые природой лантаноида и наличием нейтральных доноров.

Авторы благодарят Минобрнауки РФ за поддержку работы ЦКП ИХХ СО РАН.

[1] O. A. Mironova, T. S. Sukhikh, S. N. Konchenko, N. A. Pushkarevsky, *Inorg. Chem.*, **2022**, *61*, 15484.

[2] Y.-Z. Ma, S. Bestgen, M. T. Gamer, S. N. Konchenko, P. W. Roesky, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2017**, *56*, 13249.

СИНТЕЗ И ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ ПОЛИФТОРАРОМАТИЧЕСКИХ СЕЛЕНОКСИДОВ

А.В. Рожков, К.А. Лоцман

*Институт химии, С.Петербургский государственный университет, Университетский
пр. 26, С.Петербург 198504
a.rozhkov@spbu.ru*

Полифторароматические селеноксиды представляют собой полифункциональные доноры нековалентных взаимодействий, способные как к сигма- так и к пи-дырочным взаимодействиям. В рамках настоящего исследования создана методика синтеза полифторароматических селеноксидов. Экспериментальное и теоретическое полученных соединений методами РСА и функционала плотности (DFT) выявило наличие нековалентных взаимодействий с участием атома халькогена.

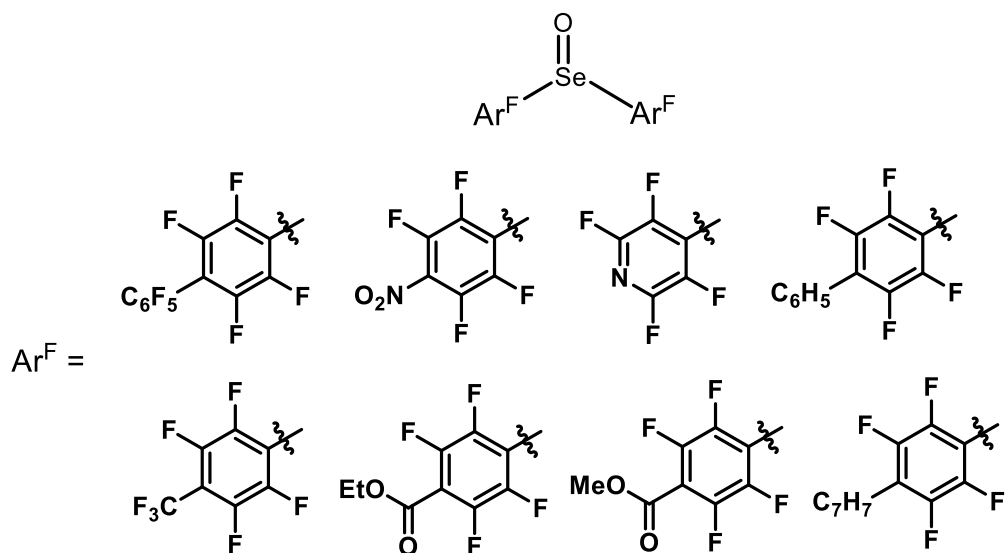


Рис. 1. Структурные формулы целевых селеноксидов

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект 25-23-00095).

Разработка методики получения металлических и оксидных катализаторов на основе Co и Co–Cu и исследование их активности в процессе гидролиза боргидридов

Ю.В. Руднева^а, О.В. Комова^б, А.М. Озерова^б

^аИНХ СО РАН, пр. Лаврентьева 3, Новосибирск 630090

^бИК СО РАН, ул. Лаврентьева 5, Новосибирск 630090

rudneva@niic.nsc.ru

В контексте мировой и научной общественности водород уже давно признан как чистый и перспективный энергоноситель будущего. Одним из способов использования его энергетического потенциала является применение твёрдых химических соединений для хранения водорода. Борогидрид натрия (NaBH_4), амминборан (NH_3BH_3) и этилендиаминбисборан ($(\text{CH}_2\text{NH}_2\text{BH}_3)_2$) представляют в данном случае наибольший интерес благодаря высоким значениям массовой доли водорода (10,8%, 19,6% и 16,3% соответственно). Данные соединения могут подвергаться каталитическому гидролизу, что позволяет получать водород при комнатной температуре контролируемо и с высокой эффективностью. До недавнего времени чистые металлические катализаторы в подобных реакциях практически не испытывали, т.к. в указанных процессах наиболее активны катализаторы, содержащие поляризованные поверхности (оксиды, бориды) [1]. При этом было показано, что существует возможность значительно повысить активность металлических катализаторов путем введения в каталитическую систему оксидной фазы [2]. Так, в данной работе предложена методика синтеза металлических катализаторов Co и Co–Cu путем восстановительного термолитического восстановления предшественников, полученных соосаждением из водного раствора исходных солей. Полученные металлические образцы частично окислили при 300 °C в атмосфере воздуха с получением оксидных катализаторов и, таким образом, впервые провели сравнительное исследование металлического Co, сплава Co–Cu и их окисленных форм в гидролизе трёх борорганических гидридов: NaBH_4 , NH_3BH_3 и $(\text{CH}_2\text{NH}_2\text{BH}_3)_2$. Результаты каталитических испытаний показали преимущество сплавных катализаторов над частично окисленным монометаллическим Co (рис. 1а). Состав и физико-химические свойства полученных образцов исследованы методами рентгенофазового и элементного анализа (рис. 1б), а также методом температурно-программируемого восстановления водородом.

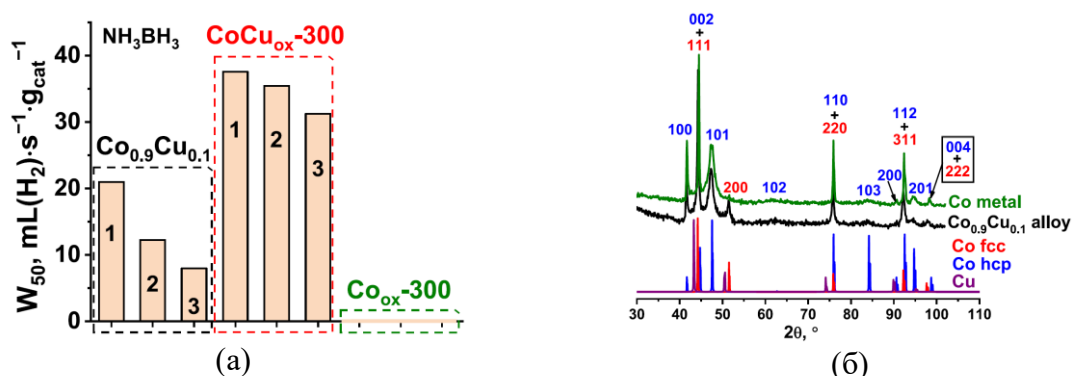


Рис. 1. Сравнение скоростей выделения водорода (W_{50}) для трех последовательных каталитических циклов гидролиза NH_3BH_3 на Co-содержащих катализаторах (а); обзорные дифрактограммы металлических Co-содержащих катализаторов (б)

[1] M. Paladini, G.M. Arzac et al. *Appl. Catal. B Environ.*, **2017**, 210, 342–351.

[2] V.R. Butenko, O.V. Komova et al. *Materials*, **2024**, 17, 1794.

Получение фотолюминесцентных комплексов РЗМ с производными изотиазола, 1,10-фенантролина/2,2'-бипиридина

Е. А. СанженакOVA,^a К. С. Смирнова^a, Е.В. Лидер^a

^aИИХ СО РАН, пр. Лаврентьева 3, Новосибирск 630090

ivanovaea@niic.nsc.ru

В данной работе получены координационные соединения редкоземельных металлов (Eu^{3+} , Tb^{3+} и Gd^{3+}) с производными изотиазола – 4,5-дихлоризотиазол-3-карбоновой кислотой (HL^1) и 3,4-дихлоризотиазол-5-карбоновой кислотой (HL^2), а также разнолигандные с дополнительно координированным производным 1,10-фенантролина или 2,2'-бипиридина. Все полученные комплексы охарактеризованы набором физико-химических методов анализа (элементным, рентгенофазовым, рентгеноструктурным и ИК-спектроскопией).

По данным РСА комплексы, полученные без дополнительного лиганда, являются полимерными цепочками или гексаядерными (рис.1).

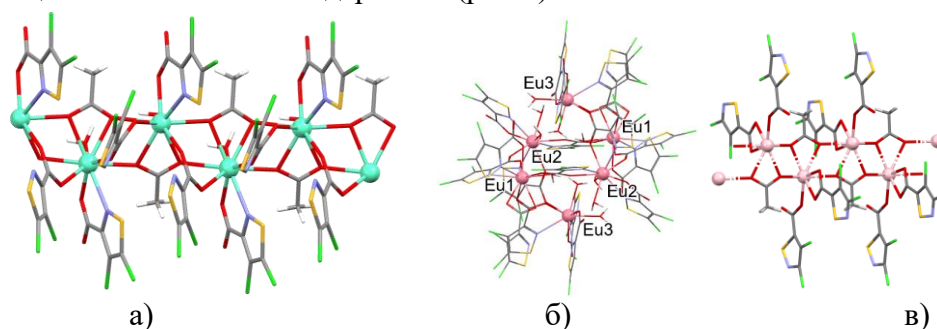


Рис. 1. Строение комплексов европия(III) с производным изотиазола состава $[\text{EuL}^1_2(\text{OAc})(\text{H}_2\text{O})]_n$ (а), $[\text{Eu}_6\text{L}^1_{18}(\text{H}_2\text{O})_{10}]$ (б) и $[\text{EuL}^2_2(\text{OAc})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$.

Полученные разнолигандные комплексы лантанидов(III) – биядерные (рис. 2). Производные изотиазола имеют различные типы координации: бидентатно-мостиковая (двумя атомами кислорода карбоксильной группы или одним атомом кислорода карбоксильной группы и атомом азота изотиазольного цикла), монодентатная (атомом кислорода карбоксильной группы) и тридентатная (двумя атомами кислорода карбоксильной группы и атомом азота изотиазольного цикла). А производные 1,10-фенантролина и 2,2'-бипиридина координируются к иону металла хелатным способом. Для всех соединений исследованы фотолюминесцентные свойства. Определены времена жизни люминесценции, а также квантовые выходы.

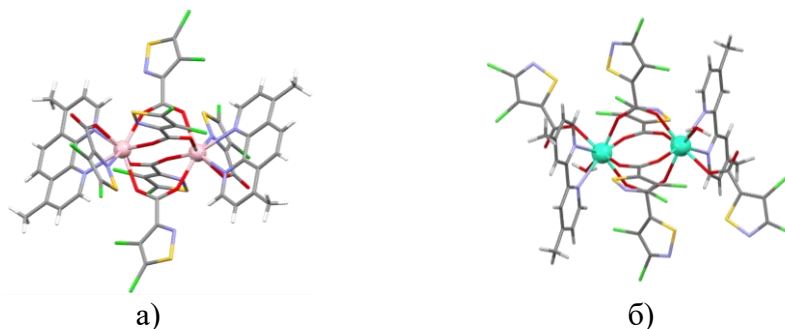


Рис. 2. Строение разнолигандных комплексов лантанидов(III) с производными изотиазола и 1,10-фенантролина/2,2'-бипиридина состава $[\text{Ln}_2\text{L}^1_6(\text{dmphen})_2]$ (слева) и $[\text{Ln}_2\text{L}^2_6(\text{dmbipy})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (справа).

Первичные процессы в фотохимии светоактивируемого противоракового диродиевого комплекса

В. В. Семионова,^a Е. М. Глебов^a, И. П. Позднякова^a, Д. Б. Васильченко^б, А. А. Мельников^в

^aИХКГ СО РАН, ул. Институтская 3, Новосибирск 630090

^бИНХ СО РАН, пр. Лаврентьева 3, Новосибирск 630090

^вИнститут спектроскопии РАН, ул. Физическая 5, Москва, Троицк 108840
semionova@kinetics.nsc.ru

Некоторые диродиевые комплексы обладают двойной фотоиндуцированной цитотоксичности: кислородзависимой (обусловленной образованием синглетного кислорода) и кислороднезависимой (обусловленной связыванием фотопродуктов с ДНК, приводящим к ингибированию транскрипции и репликации по типу цисплатина) [1]. В работе с помощью набора стационарных и времяразрешенных методов фотохимии исследованы первичные фотопроцессы для комплекса $[\text{Rh}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_2(\text{bpy})(\text{dppz})](\text{O}_2\text{CCH}_3)_2$, где bpy = 2,2'-бипиридин, dppz = дипиридо[3,2-а:2',3'-с]феназин (Комплекс 1) [2]. Предложен полный механизм фотоиндуцированных процессов, начиная с временного диапазона от сотен фемтосекунд (Рис. 1) [3].

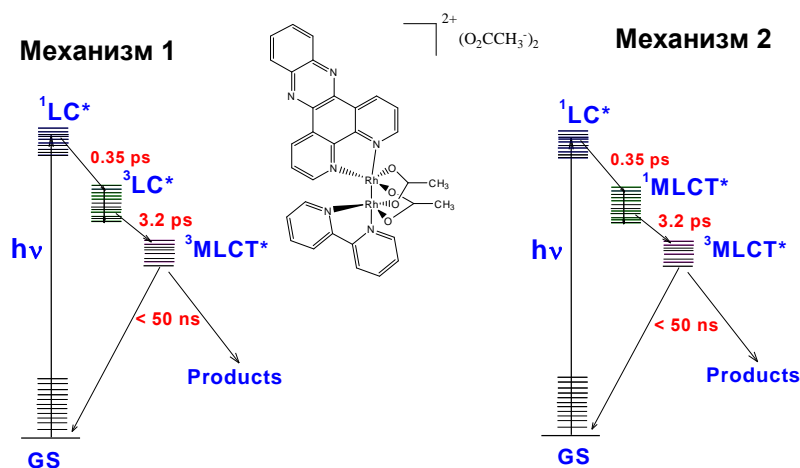


Рис. 1. Механизмы сверхбыстрых процессов для Комплекса 1. GS – основное состояние; LC* – лиганд-центрированное возбужденное состояние; MLCT* – возбужденное состояние с переносом заряда от металла к лиганду.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 23-13-00226). Авторы благодарят научного руководителя д.ф.-м.н. Е. М. Глебова

[1] J.D. Knoll, C. Turro, *Coord. Chem. Rev.*, **2015**, 282-283, 110.

[2] A.M. Angeles-Boza, P.M. Bradley, P.K.-L. Fu, M. Shatruk, M.G. Hilfiger, K.R. Dunbar, C. Turro, *Inorg. Chem.*, **2005**, 44, 7262.

[3] V.V. Semionova, I.P. Pozdnyakov, V.P. Grivin, I.V. Eltsov, D.B. Vasilchenko, E.V. Polyakova, A.A. Melnikov, S.V. Chekalin, L. Wang, E.M. Glebov, *Photochem. Photobiol. Sci.*, **2024**, 23, 153.

Разнообразие излучательных процессов в фотолюминесцентных комплексах с сера-азотными гетероциклическими лигандами

Т.С. Сухих^а^аИХХ СО РАН, пр. Лаврентьева 3, Новосибирск 630090

sukhikh@niic.nsc.ru

Дизайн люминесцентных соединений является мировой тенденцией: ведется их модификация с целью оптимизации целевых свойств для применения в широком спектре областей. Знание механизмов люминесценции позволяет предсказывать свойства соединений и таким образом осуществлять их модификацию целенаправленно. В настоящее время для органических производных с закрытой электронной оболочкой и их комплексов с d^8 - или d^{10} -элементами постулируются два основных излучательных процесса: флуоресценция (переход S_1-S_0) и фосфоресценция (переход T_1-S_0). Особенности данных процессов продемонстрированы на примере различных производных 2-(n' -аминофенил)бензотиазола (NH_2 - n - pbt [1]; $n = 2, 3, 4$; рис 1) и аминокбензотиадиазола (NH_2 - btd), а также соответствующих комплексов $Zn(II)$ [2], $Cu(I)$ [3], $Pt(II)$ [4] и $Au(I)$ [5]. Рассмотрены случаи термически активированной замедленной флуоресценции и фотопереноса протона.

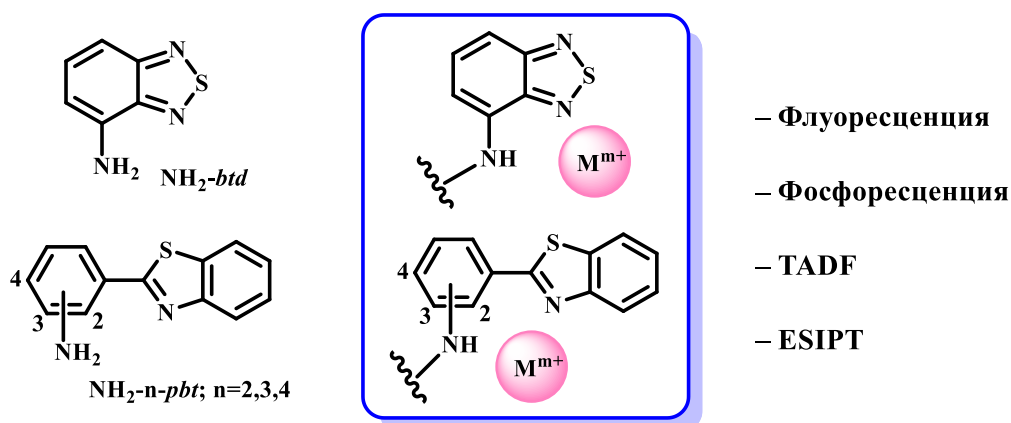


Рис. 1. Аминокбензотиадиазол (NH_2 - btd), 2-(n' -аминофенил)бензотиазол (NH_2 - n - pbt ; $n = 2, 3, 4$), их производные и обсуждаемые излучательные процессы

Особо интересны соединения, в которых возможно примерно равновероятное протекание разных излучательных процессов. Продemonстрировано, что этой вероятностью в ряде случаев можно управлять, переходя от одной фазе к другой, например, при фазовых переходах твердое-твердое или при переходе твердое-раствор.

- [1] Pylova E.K., Sukhikh T.S., Prieto A., Jaroschik F., Konchenko S.N., *Molecules* **2025**, 30 (8), 1659.
- [2] Olennikov, V. E.; Zvereva, V. V.; Kriventsov, V. V.; Konchenko, S. N.; Sukhikh, T. S., *Inorg. Chem.* **2025**, 64 (14), 6964–6976.
- [3] Khisamov, R. M.; Konchenko, S. N.; Sukhikh, T. S., *J. Struct. Chem.* **2022**, 63 (12), 2113–2126.
- [4] Afonin, M. Y.; Martynenko, P. A.; Kolybalov, D. S.; Khisamov, R. M.; Konchenko, S. N.; Sukhikh, T. S., *Inorg. Chem.* **2024**, 63 (1), 369–380.
- [5] Khisamov, R. M.; Ryadun, A. A.; Konchenko, S. N.; Sukhikh, T. S., *Molecules* **2022**, 27 (23), 8162.

Циклометаллированные комплексы иридия(III) с редокс-активными дополнительными лигандами – стабильные радикалы с панхроматическим светопоглощением.

С.В. Татарин, И.С. Журавлев, С.И. Беззубов

ИОНХ РАН, Ленинский пр. 31, Москва 119991

tatarin.sergei@yandex.ru

Циклометаллированные комплексы иридия(III) представляют собой один из наиболее устойчивых и разнообразных классов хромофорных соединений. Однако для создания эффективных фотосенсибилизаторов или агентов фотодинамической/фототермической терапии необходимо достижение интенсивного поглощения света в низкоэнергетической видимой и ближней ИК-области спектра. Существующие на данный момент основные стратегии модификации лигандов (такие как расширение π -сопряженной системы или введение заместителей) не позволяют достичь значимой абсорбции при длинах волн свыше 600 нм. Кроме того, включение жестких полиароматических фрагментов в состав лигандов может приводить в том числе к изменению структуры продуктов циклометаллирования [1] или к снижению стабильности получаемых комплексов [2].

Одним из альтернативных подходов к разработке таких систем может стать использование органических хромофорных фрагментов, в частности, производных редокс-активных *o*-катехолов и *o*-аминофенолов. В данной работе синтезирована серия стабильных радикальных бис-циклометаллированных комплексов иридия(III), обладающих панхроматическим поглощением и преимущественно обратимым окислительно-восстановительным поведением. Установлено, что фотофизические свойства полученных соединений в УФ и видимой областях спектра определяются структурой бис-циклометаллированного ядра, тогда как модификация дополнительных *o*-семихиноновых/*o*-иминосемихиноновых лигандов позволяет регулировать поглощение в ближней ИК-области. При этом комплексы с *o*-иминосемихинонами демонстрируют существенно более длинноволновую абсорбцию (до 1100 нм). Использование *o*-аминофенолята с внутримолекулярной водородной связью позволило выделить неокисленный комплекс (с аминофенольной формой лиганда), тогда как окисление ионами серебра приводит к образованию полностью окисленных катионных структур (с хиноидной формой лиганда), что дало возможность охарактеризовать комплексы во всех трех возможных редокс-состояниях.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 24-73-10232).

[1] S. V. Tatarin, S. I. Bezzubov, *Inorg. Chem.* **2024**, 63, 18642.

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

**Электретные материалы на основе политетрафторэтилена,
модифицированного фосфор- и хромсодержащими структурами**

Н.В. Усачева, Е.А. Новожилова

Санкт-Петербургский государственный технологический институт, Санкт-Петербург
Ya.tasha2011@yandex.ru

Известно, что функциональные свойства полимерных и композиционных материалов в значительной степени зависят от химического состава и структуры их поверхности. Одним из эффективных методов для регулирования свойств таких материалов является технология, основанная на принципах метода молекулярного наслаивания (МН). Ранее проведенные исследования показали, что модифицирование по методу МН пленок политетрафторэтилена (ПТФЭ) элементсодержащими функциональными структурами приводит к увеличению стабильности сформированного на их поверхности электретного заряда [1].

В настоящей работе рассмотрено влияние синтезированных на поверхности пленок ПТФЭ фосфор- и хромсодержащих моно- и двухкомпонентных структур и их комбинаций на электретные свойства полученных композитов, а также оценка влияния привитых соединений на смачиваемость и энергетические характеристики поверхности полимеров.

Модифицирование поверхности пленок фторполимера Р- и Сг-содержащими структурами осуществляли на установке молекулярного наслаивания проточного типа путем обработки ПТФЭ при 100 °С парами CrO_2Cl_2 , POCl_3 и H_2O в токе осушенного воздуха. Полимерные пленки с двухкомпонентными системами на поверхности различались последовательностью обработки диоксид-дихлоридом хрома (VI) и оксохлоридом фосфора (V). Электретирование (формирование заряда на поверхности) модифицированных пленок осуществляли в положительном коронном разряде до начального поверхностного потенциала $V_0 = + 2000$ В. Термостабильность сформированного электретного заряда образцов ПТФЭ оценивали методом термостимулированной релаксации поверхностного потенциала по температуре полуспада заряда [2]. Энергетические характеристики поверхности исходных и модифицированных композиционных материалов оценивали по величине краевого угла смачивания с последующим расчетом свободной энергии поверхности (СЭП) и ее полярной и дисперсионной составляющих [3].

Температура полуспада начального поверхностного потенциала ($V/V_0 = 0,5$) модифицированных полимеров увеличилась на ~40 °С для фосфорсодержащих образцов, как моно-, так и двухкомпонентных, и на ~120 °С для хромсодержащих пленок по сравнению с исходным ПТФЭ. При этом термостабильность электретного заряда образца ПТФЭ-Сг существенно выше, чем у ПТФЭ-Р и образцов с двухкомпонентными системами.

Кроме того, установлено, что модифицирование ПТФЭ Сг-оксидными наноструктурами приводит к значительной гидрофобизации поверхности полимера, и, как следствие, снижению полной СЭП.

[1] Малыгин А.А. Технология молекулярного наслаивания и некоторые области ее применения // Журн. прикл. химии. 1996. Т. 69. № 10. С. 1585-1593.

[2] Рычков А.А., Бойцов В.Г. Электретный эффект в структурах полимер-металл – СПб: Изд-во РГПУ им. А.И. Герцена, 2000.

[3] Сумм, Б. Д. Физико-химические основы смачивания / Б. Д. Сумм. – Москва : Химия, 1976. – 232 с.

Квантово-химическое исследование быстрых фотохимических процессов в нитратном комплексе платины в ацетонитриле

Р.Г. Федунов

ИХХГ СО РАН, ул. Институтская 3, Новосибирск 630090

fedunov@kinetics.nsc.ru

Квантово-химическим методом TDDFT в функционале B2PLYP/D3 (включающим пост-Хартри-Фоковские поправки) в базисе Def2-SVP были рассчитаны УФ-вид. спектры поглощения ряда соединений комплекса платины $^1\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{NO}_3)_6^{2-}$ и $^2,4\text{Pt}^{\text{III}}(\text{NO}_3)_5^{2-}$ в ацетонитриле (PCM). Спектры поглощения рассчитывались как вертикальные переходы для равновесных геометрических конфигураций в соответствующих состояниях. Также были рассчитаны спектры поглощения в высшие возбужденные синглетные состояния $S_{i>1}$, которые сравнивались с результатами ТА (transient-absorption) эксперимента. Было подтверждено предположение о формировании промежуточного соединения $[\text{}^2\text{Pt}^{\text{III}}(\text{NO}_3)_5^{2-} \dots \text{NO}_3^\bullet]$ из нестабильного триплетного состояния комплекса $^3\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{NO}_3)_6^{2-}$. Оптимизация геометрии комплекса $^3\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{NO}_3)_6^{2-}$ привела к выделению одной из групп NO_3 . Расстояние между атомом Pt и атомом N выделенной группы NO_3 достигло 3,84 Å. Анализ зарядов и спиновых плотностей на атомах показал, что триплетное состояние комплекса с исходной геометрией $^3\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{NO}_3)_6^{2-}$ диссоциирует на интермедиат $^2\text{Pt}^{\text{III}}(\text{NO}_3)_5^{2-}$ и радикал NO_3^\bullet .

Предложен быстрый механизм фотолиза (~9 пс), в котором процесс генерации радикала NO_3^\bullet может идти по схеме представленной на рисунке 1. Колебательно горячие состояния $S_{13} - S_{17}$ заселяются в процессе фотовозбуждения, они характеризуются переносом электрона от периферических атомов кислорода лигандов к катиону платины. За счет внутренней конверсии $S_i \rightarrow S_{i-1}$ происходит обратный перенос заряда от платины к периферийным атомам кислорода лигандов в состояние $^1(\text{LMCT})^*$. За время $\tau_1 = 430$ фс формируется низшее электронное возбужденное состояние $^3(\text{LMCT})^*$, которое за время 8.9 пс диссоциирует с высвобождением радикала NO_3^\bullet из координационной сферы платины.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект 23-13-00226).

Стеклокерамические материалы на основе дисперсных микросфер энергетических зол

Е. В. Фоменко, Г. В. Акимочкина

ИХХТ СО РАН – обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН,

Академгородок 50/24, Красноярск 630036

fom@icct.ru

Создание эффективных ресурсосберегающих технологий производства керамических материалов с заданными свойствами и эксплуатационными характеристиками является одной из важных задач современного материаловедения. В условиях истощения природных ресурсов особую актуальность приобретает вовлечение в керамическое производство техногенных отходов, разработка на их основе новых композиций с улучшенной микроструктурой, определенной пористостью, повышенной прочностью, химической стойкостью.

Тепловые электростанции, вырабатывая энергию в процессе пылевидного сжигания угля, образуют большие объемы зольных отходов. В зависимости от типа и условий сжигания угля в золе содержится до 40% дисперсных частиц размером менее 10 мкм. Эти частицы относятся к антропогенным загрязнителям атмосферы – взвешенным веществам PM_{10} (от англ. *particulate matter*), включая особо опасные частицы размером менее 2,5 мкм – $PM_{2.5}$. Перспективность дисперсных микросфер энергетических зол для получения стеклокерамических материалов определяется их составом, включающим макрокомпоненты SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , FeO , высоким содержанием стеклофазы, морфологией и микроструктурой частиц порошкового техногенного сырья.

В работе предложены и реализованы ключевые стадии процесса выделения фракций дисперсных микросфер со средним диаметром от 1 до 10 мкм из энергетических зол от сжигания каменных и бурых углей, включающие аэродинамическую классификацию и магнитную сепарацию. На основе фракций дисперсных микросфер методом прямого спекания получены стеклокерамические материалы с кажущейся плотностью 1,2-3,2 г/см³, открытой пористостью 0,4-52%, прочностью 5-159 МПа, кислотоустойчивостью до 99,9%, перспективные для создания технической керамики, микрофильтрационных мембран с жидкостной проницаемостью до 1194 л/(м²·ч·бар) и коэффициентом задержания дисперсных микропримесей 0,98-0,99, магнитомягких композитов с величиной коэрцитивного поля 25 Ое (рис. 1).

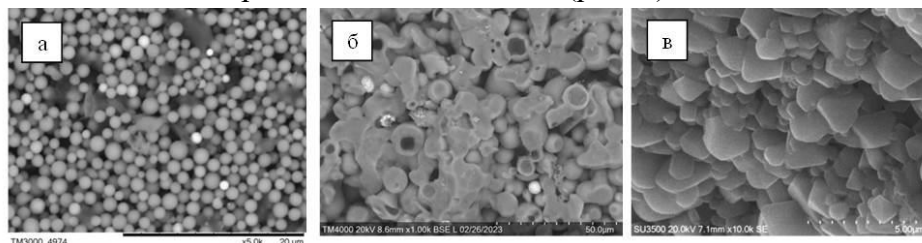


Рис. 1. СЭМ изображение фракции дисперсных микросфер (а), керамической мембраны (б), магнитомягкого композита (в)

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХХТ СО РАН (проект № FWES-2021-0013) с использованием для СЭМ-ЭДС исследований оборудования Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

**Катализаторы окисления предельных углеводов и спиртов на
основе комплексных соединения ванадия и меди с N-донорными
лигандами**

Я.С. Фоменко, Е.С. Седых

ИНХ СО РАН, пр. Лаврентьева 3, Новосибирск 630090
fom1-93@mail.ru

Металлокомплексный катализ активно развивающаяся область современной координационной химии. В качестве катализаторов могут быть использованы комплексы металлов первого переходного ряда (V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu). Одним из актуальных процессов в каталитической химии, в котором могут быть использованы такие металлы (V, Fe, Cu), является окисление предельных углеводов пероксидами, как наиболее инертных компонентов нефти. Такая функционализация приводит к образованию кислородсодержащих продуктов, таких как спирты, альдегиды, кетоны и т.д., которые являются чрезвычайно важными и полезными соединениями в химической и в фармацевтической промышленности.

В данной работе были получены комплексы меди(II) и ванадия(IV) с дииминовыми лигандами класса дипинодиазафлуорена и редокс-активными BIAN лигандами (рис. 1). Лиганды данного типа в значительной степени определяют химические и физико-химические свойства комплексов металлов на их основе. Кроме того, такие лиганды могут усиливать каталитическую активность комплекса, так как сами могут принимать участие в процессах переноса электрона. Была получена большая серия комплексов состава $[\text{CuX}_2(\text{R-bian})]$ и $[\text{VOCl}_2(\text{R-bian})]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$; $\text{R} = \text{Ph}, \text{dpp}, \text{tmp}, 4\text{-Me-Ph}, 2\text{-Me-Ph}$ и т.д.), $[\text{CuX}_2(\text{L}_{\text{NN}})]_2$ и $[(\text{CuX}_2)_2\text{L}_{\text{NNNN}}]_n$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) [1,2]. Полученные комплексы были детально охарактеризованы набором физико-химических методов, в том числе РСА, ЭПР и магнетохимические исследования. Полученные комплексы были протестированы в качестве катализаторов окисления циклогексана пероксидом водорода и фенилэтанола и циклогексанола трет-бутилгидропероксидом в мягких условиях. Комплекс $[(\text{CuCl}_2)_2\text{L}_{\text{NNNN}}]_n$ показал наибольшую активность в процессе окисления циклогексана (суммарный выход продуктов окисления 50%, TON = 460).

[1] I.S. Fomenko, M.I. Gongola, L.S. Shul'pina, G.B. Shul'pin, N.S. Ikonnikov, Y.N. Kozlov, A.L. Gushchin, *Inorganica Chim. Acta*, **2024**, 565, 121990.

[2] O.S. Koshcheeva, N.I. Kuznetsova, D.E. Babushkin, I.S. Fomenko, A.L. Gushchin, *Mol. Catal.*, **2025**, 570, 114658.

Влияние расстояния медь-медь на эффективность люминесценции димерных комплексов меди(I) с производными пириимидин-2-тиола

Н. А. Шеховцов,^a С. В. Скворцова,^{a,б} Ф. К. Верхов,^{б,в} Е. Б. Николаенкова,^в

М. И. Рахманова,^a Т. Е. Кокина,^a Т. С. Сухих,^a М. Б. Бушуев^a

^aИИХ СО РАН, пр. Лаврентьева 3, Новосибирск 630090

^бНГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090

^вНИОХ СО РАН, пр. Лаврентьева 9, Новосибирск 630090

shekhovtsov@niic.nsc.ru

Синтезированы и исследованы в качестве лигандов для получения галогенидных комплексов меди(I) бициклические производные пиразолилпириимидина 2-бензилтио-4-(3,5-диметил-1Н-пиразол-1-ил)пириимидин (**LH**) и 2-бензилтио-4-(3,5-диметил-1Н-пиразол-1-ил)-6-метилпириимидин (**LMe**) [1]. Реакции **LH** и **LMe** с CuBr и CuI привели к образованию серии centrosymmetric биядерных комплексов $[\text{Cu}_2\text{L}_2\text{Hal}_2]$ ($\text{L} = \text{LH}$, **LMe**, Hal = Br, I, рис. 1). Возможность вращения бензилтио-группы относительно пиразолилпириимидинового ядра привела к выделению двух полиморфных модификаций иодидного комплекса меди(I) с **LH**, которые различаются расстоянием Cu...Cu более чем на 0,2 Å (2.86 Å для формы I и 2.65 Å для формы II). Выделение этого комплекса в двух различных кристаллических формах позволило изучить влияние редко исследуемого фактора — расстояния Cu...Cu — на механизм и квантовую эффективность фотолюминесценции.

Обе модификации комплекса проявляют фосфоресценцию в оранжевой области, обусловленную переносом заряда от лиганда к галогенид-аниону (LXCT). Согласно квантовохимическим расчетам методом TDDFT, увеличение расстояния Cu...Cu приводит к уменьшению энергетического зазора T1-S0 и, следовательно, к увеличению вероятности безызлучательного распада за счет электрон-фононного взаимодействия. Это объясняет более высокий квантовый выход фосфоресценции формы II комплекса $[\text{Cu}_2(\text{LH})_2\text{I}_2]$ (8%) с меньшим расстоянием Cu...Cu по сравнению с формой I (3%) с большим расстоянием Cu...Cu. Установленные корреляции между механизмами люминесценции и структурными перестройками в димерных комплексах меди(I) могут быть полезны для направленного дизайна координационных соединений с высокой эффективностью фосфоресценции.

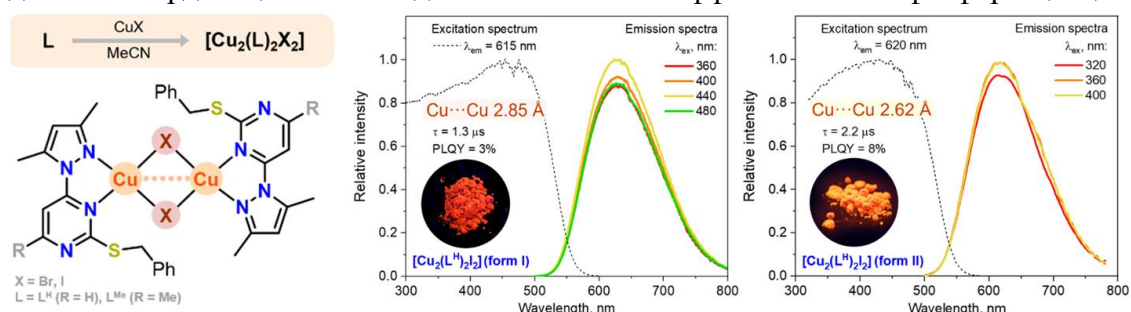


Рис. 1. Структурные формулы димерных комплексов меди(I) с **LH** и **LMe**; спектры люминесценции двух форм комплекса $[\text{Cu}_2(\text{LH})_2\text{I}_2]$

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 25-23-00375, <https://rscf.ru/project/25-23-00375/>

[1] S. V. Skvortsova, F. K. Verkhov, E. B. Nikolaenkova, M. I. Rakhmanova, T. E. Kokina, T. S. Sukhikh, N. A. Shekhovtsov, M. B. Bushuev, *Dalton Trans.*, **2025**, 54, 9000-9015.

Стендовые доклады

Особенности строения аммиачно-хлоридных комплексов родия(III)

С.Н. Воробьева, И.А. Байдина

ИНХ СО РАН, пр. Лаврентьева 3, Новосибирск 630090

vorobyeva@niic.nsc.ru

Аммиачно-хлоридные комплексы родия(III) представляют собой большой класс соединений широкого спектра применения. В ряде случаев их получение представляет собой непростую задачу, например, соединения моно- и диамминового ряда могут быть получены в основном через аммиачно-нитритные предшественники [1]. Интерес представляет обзорный анализ влияния состава комплексов родия(III) на особенности их кристаллического строения.

В работе рассмотрены особенности строения следующих комплексов: $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_x\text{Cl}_{6-x}]$, где $x = 0$ $(\text{NH}_4)_3[\text{RhCl}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$, $x = 1$ $(\text{NH}_4)_2[\text{Rh}(\text{NH}_3)\text{Cl}_5]$, $\text{K}_2[\text{Rh}(\text{NH}_3)\text{Cl}_5]$, $x = 2$ *cis*- $\text{K}[\text{Rh}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4] \cdot \text{KCl}$, *trans*- $\text{K}[\text{Rh}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ и *trans*- $(\text{NH}_4)[\text{Rh}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$, $x = 3$ *fac*- $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$, $x = 4$ *trans*- $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$, *cis*- $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$, $x = 5$ $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$, $x = 6$ $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$.

Проанализированы длины связей металл-лиганд, искажение координационного полиэдра родия и влияние на них упаковочных факторов. Также изучено кристаллическое строение двойных комплексных солей, содержащих аммиачно-хлоридные комплексы Rh(III) следующих составов: $x = 4$ *trans*- $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2][\text{AuCl}_4]$, *trans*- $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2](\text{ReO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_{15}[\text{Rh}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]_3 \cdot [\text{RhCl}_6]_4$, $(x=5)$ $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{Pd}(\text{NO}_2)_4]$, $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{Pt}(\text{NO}_2)_4]$.

Работа посвящается памяти д.х.н., проф. Беляева А.В., внесшего значительный вклад в получение и исследование данного класса комплексных соединений.

[1] И.А. Байдина, А.В. Беляев, И.В. Корольков, А.И. Смоленцев, С.Н. Воробьева, Журн. Структ. Хим., **2019**, 60, 1543.

Синтез комплексов рутения с трис(бензимидазол-2-илметил)амином

Д. Л. Галкин^a, Г. А. Костин^a^aИИХ СО РАН, пр. Лаврентьева 3, Новосибирск 630090

galkin@niic.nsc.ru

Известно, что комплексы рутения с полидентатными органическими лигандами обладают электро- и фотохимическими свойствами. Например, хорошо известный $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ обладает одним обратимым переходом $\text{Ru}^{+3/+2}$ около $E_{1/2} = 1,3$ В. При этом, при фотовозбуждении потенциалы перехода значительно изменяются: переход $\text{Ru}^{+3/+2}$ изменяется с 1,3 В на -0,8 В, а переход $\text{Ru}^{+2/+1}$ с -1,3 В на 0,8 В [1]. Проведено множество исследований рутениевых комплексов с би- и тридентатными лигандами. Трис(бензимидазол-2-илметил)амин (ntb) – четырехдентатный лиганд, бензимидазольные фрагменты которого могут стабилизировать высокие степени окисления рутения [2]. С этим лигандом известно только два рутениевых комплекса, поэтому в данной работе исследуются подходы к синтезу комплексов Ru с ntb, а также возможность их модификации другими лигандами.

Из $[\text{Ru}(\text{DMSO})_4\text{Cl}_2]$ были синтезированы соединения $[\text{Ru}(\text{ntb})\text{XY}]^{+2/+3}$, в которых X, Y = DMSO, CH_3CN , H_2O , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, Cl. Комплексы были охарактеризованы ^1H ЯМР, ИК-, масс-спектроскопией, ЦВА, PCA, ЭА, был проведен DFT анализ.

По данным ESI-MS реакция $[\text{Ru}(\text{ntb})\text{Cl}_2]\text{Cl}$ с бипиридином приводит к образованию комплексов состава $[\text{Ru}(\text{ntb})(\text{bpy})]^{n+}$, однако выделить их в виде индивидуальной фазы не удается. Аналогичная ситуация наблюдается для системы $[\text{Ru}(\text{DMSO})_4\text{Cl}_2] + \text{ntb}$. При этом из второй системы удастся выделить кристаллы $[\text{Ru}(\text{ntb})(\text{DMSO})\text{Cl}]\text{Cl}$ (рис. 1) и опубликованного в [2] $[\text{Ru}(\text{ntb})\text{Cl}_2]\text{Cl}$. При удалении Cl^- в реакции с AgNO_3 образуется раствор, в котором по данным ESI-MS существует смесь комплексов $[\text{Ru}(\text{ntb})\text{XY}]^{2+}$. Добавление к этому раствору воды или диэтилового эфира приводит к выпадению комплексов $[\text{Ru}(\text{ntb})(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)_2]$ и $[\text{Ru}(\text{ntb})(\text{DMSO})(\text{CH}_3\text{CN})(\text{NO}_3)_2]$ соответственно (рис. 1), состав которых подтвержден ЭА. После добавления к маточному раствору хлорной кислоты происходит образование двух видов кристаллов: $[\text{Ru}(\text{ntb})(\text{DMSO})(\text{CH}_3\text{CN})(\text{ClO}_4)_3]$ и $[\text{Ru}(\text{ntb}')(\text{CH}_3\text{CN})_3](\text{ClO}_4)_2$. Во втором комплексе ntb' – это окисленный лиганд с удалением одного бензимидазольного фрагмента и с карбонильными группами в качестве мостиков между бензимидазолами и аминогруппой. С помощью циклической вольтамперометрии было установлено, что комплекс $[\text{Ru}(\text{ntb})(\text{DMSO})(\text{CH}_3\text{CN})(\text{NO}_3)_2]$ имеет один обратимый переход, соответствующий переходу $\text{Ru}^{+3/+2}$, $E_{1/2} = 0,99$ В.

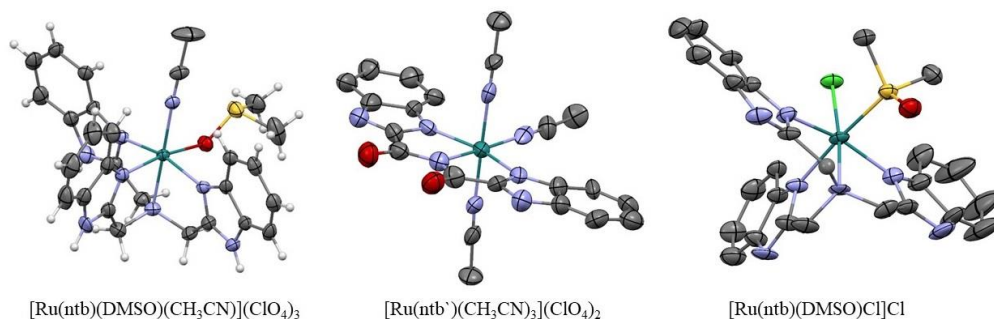


Рис. 1. Структуры комплексов

[1] С. К. Prier, D. A. Rankic, D. W. C. MacMillan, *Chem. Rev.*, **2013**. 113(7), 5322[2] M. Murali, R. Mayilmurugan, M. Palaniandavar, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2009**. 3238

Координационные соединения палладия (II) с производными аценафтенхинона: синтез, строение и свойства

Гукова А.К.^{а,б}, Комлягина В.И.^а, Чехов Е.В.^{а,б}, Бакаев И.В.^а, Уланчиков А.А.^а,
Шапошников Н.О.^{а,б}, Ромашев Н.Ф.^а, Гущин А.Л.^а

^аИНХ СО РАН, пр. Лаврентьева 3, Новосибирск 630090

^бНГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090

a.gukova1@g.nsu.ru

Иминоаценафтенны – широко известный класс редокс-активных акцепторных лигандов, которые способны обратимо принимать и отдавать до четырех электронов. Их ближайшими аналогами являются гидразиноаценафтеноны, также являющиеся редокс-активными лигандами. Ключевым отличием гидразиноаценафтенонов является наличие кислого NH-протона, который элиминируется при координации к металлоцентру, образуя резонансно-стабилизированный анион [1,2].

В данной работе синтезировано три производных аценафтенхинона и пять комплексов палладия (II) на их основе. Пролиганд 4-ОН-Ph-bian был получен при взаимодействии аценафтенхинона и 4-гидроксианилина в этаноле с добавлением уксусной кислоты. Аналогичным способом, при взаимодействии аценафтенхинона и 5-аминоизофталевой кислоты или её метилового эфира были получены лиганды 3,5-COOH-Ph-mian и 3,5-COOMe-Ph-mian, соответственно. Далее комплекс [Pd(4-ОН-Ph-bian)Cl₂] был получен при взаимодействии 4-ОН-bian и [Pd(PhCN)₂Cl₂] в ацетоне. Комплекс [Pd(3,5-COOMe-Ph-bian)Cl₂] был получен при взаимодействии эквивалентных количеств [Pd(PhCN)₂Cl₂] и 3,5-COOMe-Ph-mian в ДМФА при нагревании; в ходе реакции произошла перегруппировка лиганда 3,5-COOMe-Ph-mian до 3,5-COOMe-Ph-bian. Комплексы с общей формулой [Pd(2-R-C₆H₄-mhan)₂] (где R = H, CH₃) были получены взаимодействием [Pd(PhCN)₂Cl₂] и R-Ph-mhan в соотношении 1:2 в присутствии избытка этилата натрия в хлористом метиле. Комплекс [Pd(phen)(Ph-mhan)]SO₃CF₃ был получен в ходе реакции [Pd(phen)Cl₂] с двумя эквивалентами AgSO₃CF₃, последующим отделением осадка AgCl и смешением фильтрата с эквивалентным количеством Ph-mhan [3]. Молекулярное строение полученных соединений определено с помощью рентгеноструктурного анализа. Электрохимические свойства исследованы с помощью циклической вольтамперометрии.

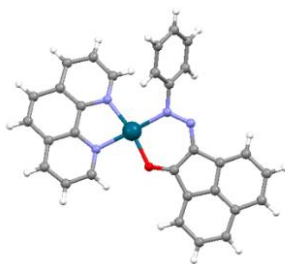


Рис. 1. Комплекс [Pd(phen)(Ph-mhan)]SO₃CF₃

- [1] Bakaev I.V., Romashev N.F., Komlyagina V.I., Samsonenko D.G., Gushchin A.L., *New J. Chem.*, **2023**, 47, 18825-18834.
- [2] Bakaev I.V., Komlyagina V.I., Ulantikov A.A., Romashev N.F., Gushchin A.L., *New J. Chem.*, **2024**, 48, 18456-18464.
- [3] Гукова А.К., Комлягина В.И., Бакаев И.В., Чехов Е.В., Фоменко Я.С., Ромашев Н.Ф., Гущин А.Л., *Журн. Структур. Химии*, **2025**, 66, 4, 143821.

Синтез и характеристика металл-органических координационных полимеров на основе 4,6-ди(триазол-1-ил)бензоксадиазола

А.А. Гуленко,^{а,б} В.В. Павлова^а

^аИХ СО РАН, пр. Лаврентьева 3, Новосибирск 630090

^бНГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090

a.gulenko@g.nsu.ru

Металл-органические координационные полимеры (МОКП) – класс гибридных материалов, состоящих из ионов или кластеров металлов и органических лигандов, связанных посредством координационных связей в полимерные структуры различной размерности (1D, 2D, 3D). МОКП обладают пористостью, химической и термической стабильностью, и могут использоваться для хранения и разделения газов, таргетной доставки лекарственных средств, катализа, люминесцентного детектирования и биовизуализации, а также в качестве магнитных материалов.

В качестве органического лиганда в данной работе использовали новое производное бензоксадиазола – 4,6-ди(триазол-1-ил)-2,1,3-бензоксадиазол (4,6-tr₂bod), полученный по реакции, показанной на схеме 1. Это соединение было получено впервые и исследование его координационных свойств является актуальной задачей с фундаментальной точки зрения.

На основе полученного лиганда 4,6-tr₂bod были получены 3 новых МОКП Co(II) и Cd(II) состава $\{[\text{Co}(4,6\text{-tr}_2\text{bod})\text{Hbtc}]\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot\text{DMF}\}_n$ (1), $[\text{Co}_2(4,6\text{-tr}_2\text{bod})_2(1,4\text{-bdc})_3\cdot 2\text{DMF}]_n$ (2) и $\{[\text{Cd}(4,6\text{-tr}_2\text{bod})(\text{tdc})\cdot\text{H}_2\text{O}]\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot\text{DMF}\}_n$ (3). Структуры соединений были подтверждены с помощью рентгеноструктурного анализа. Полученные МОКП были охарактеризованы набором физико-химических методов анализа.

Металл-органические координационные полимеры на основе 4,8-дисульфо-2,6-нафталиндикарбоновой кислоты

Л.А. Жуков, А.А. Лысова, Д.Н. Дыбцев

ИНХ СО РАН, пр. Лаврентьева 3, Новосибирск 630090

zhukov@niic.nsc.ru

Металл-органические координационные полимеры (МОКП) — известный класс функциональных материалов. За последние 20 лет они были опробованы в множество приложений [1]. Как частный случай, интересны МОКП с лигандами, содержащими разные координирующиеся функциональные группы, к примеру сульфонатные ($-\text{SO}_3\text{H}$) и карбоксилатные ($-\text{COOH}$).

Наши исследования были направлены на поиск новых структур МОКП с лигандом 4,8-дисульфо-2,6-нафталиндикарбоновой кислотой (H_4dsndc). Был получен ряд новых МОКП, имеющих разнообразное строение, в том числе с цепочечной, слоистой и каркасной природой [2]. Кристаллические структуры были установлены методом рентгеноструктурного анализа (РСА), а их химическая и фазовая чистота были подтверждены набором физико-химических методов, в том числе рентгенофазовым, элементным, термогравиметрическим анализами, а также ИК-спектроскопией.

Полученные соединения демонстрируют разнообразие способов координации лиганда H_4dsndc , что приводит к большому разнообразию образовавшихся координационных полимеров.

**Металл-органические координационные полимеры на основе
йодозамещенного имидазольного лиганда**

А.В. Зайцев,^{а,б} А.С. Загузин^а

^аИХ СО РАН, пр. Лаврентьева 3, Новосибирск 630090

^бНГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090

a.zaitsev8@g.nsu.ru

Галогенная связь (ГС) – это особый тип нековалентной связи, в котором участвуют электрофильные атомы галогенов [1]. Данный тип взаимодействия привлекает большой интерес в современной супрамолекулярной химии наряду с другими «нетрадиционными» нековалентными связями, такими как халькогенные, пниктогенные и тетрелные связи. Главной особенностью галогенной связи является её способность оказывать значительное влияние на структуру и свойства молекул, что делает ее полезным инструментом в создании новых материалов и соединений с уникальными характеристиками.

Галогенная связь образуется за счет взаимодействия электроноакцепторного центра, расположенного на атоме галогена, с электрононасыщенным донорным фрагментом, которым может быть другой атом галогена, атом кислорода, азота, серы или даже π -система ароматических соединений.

Существует множество примеров, демонстрирующих, что ГС может быть использована в качестве инструмента для “тонкой настройки” определенных полезных свойств [2,3].

В данной работе нами был синтезирован ряд металлоорганических координационных полимеров (МОКП) на основе йодзамещенного имидазольного лиганда – 1,4-бис(4,5-дийодо-1Н-имидазол-1-ил)бутана (bimbI₄). Были получены и охарактеризованы следующие комплексы: [Co(bimbI₄)Cl₂] (1), [Cu₂(bimbI₄)I₂] (2), [Cu(bimbI₄)Br] (3).

В работе было продемонстрировано, что йодзамещенные имидазолы действительно являются перспективными лигандами для построения металлоорганических координационных полимеров. Дальнейшие исследования в этой области могут привести к созданию новых функциональных материалов с свойствами, востребованных в различных областях химии.

Список литературы

1. Desiraju G.R. et al. Definition of the halogen bond (IUPAC Recommendations 2013) // Pure Appl. Chem. 2013. Vol. 85, № 8. P. 1711–1713.
2. Tepper R., Schubert U.S. Halogen Bonding in Solution: Anion Recognition, Templated Self-Assembly, and Organocatalysis // Angew. Chemie Int. Ed. 2018. Vol. 57, № 21. P. 6004–6016.
3. Jaini A.K.A. et al. Halogen Bonding Interactions for Aromatic and Nonaromatic Explosive Detection: research-article // ACS Sensors. American Chemical Society, 2019. Vol. 4, № 2. P. 389–397.

**Исследование возможностей метода магнитной силовой микроскопии в
полуколичественном определении магнитных доменов в композитных
пленках FeO(OH)-АОТ**

Е.А. Зайцева^{а,б}

^а*ИНХ СО РАН, пр. Лаврентьева 3, Новосибирск 630090*

^б*НГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090*

e.zaitseva4@g.nsu.ru

Плѐнки на основе стабильных дисперсий железосодержащих наночастиц являются перспективным материалом для развития цифровых технологий и устройств микроэлектроники. Выбор органозоля в качестве «прекурсора» будущего покрытия даёт ряд преимуществ при его получении: позволяет контролировать дисперсность наночастиц, а также обеспечивает монотонную кинетику их сорбции на поверхность подложки. Тем не менее, осаждение наночастиц из органозоля неизбежно приводит к получению плѐнки с высоким содержанием ПАВ, молекулы которого препятствуют корректному детектированию железосодержащих наночастиц в соответствующих покрытиях с помощью классических аналитических методов исследования (энергодисперсионного анализа, РФЭС и т.д.).

В рамках данной работы предложена альтернативная бесконтактная методика полуколичественного детектирования железосодержащих наночастиц в органозольных плѐнках методом магнитно-силовой микроскопии, который ранее практически не использовался для характеристики подобных покрытий. В качестве модельных систем методом «Doctor Blade» была получена серия композитных плѐнок на основе устойчивого микроэмульсионного концентрата наночастиц FeO(OH), стабилизированных анионным ПАВ (АОТ). Значение солюбилизационной емкости варьировали от 1 до 10 об.%. Экспериментально показано, что разработанная методика позволяет обнаружить как мелкие (от 14 нм), так и крупные (от 10 мкм) магнитные домены в композитах с различной шероховатой поверхностью (до 44 ± 5 нм), а также определить их местонахождение в радиусе до 50 мкм.

Spinner: эффективная программа для моделирования температурной зависимости магнитной восприимчивости

Е. М. Кадиленко, Н. П. Грищан

Институт химической кинетики и горения СО РАН имени В. В. Воеводского

evgeny.kadilenko@kinetics.nsc.ru

Поиск новых магнитоактивных материалов остается актуальной задачей на протяжении десятилетий. Такие соединения перспективны для применения в спинтронике и системах хранения информации с высокой плотностью записи. Особый интерес представляют металлоорганические каркасные соединения (МОКС) благодаря их структурному разнообразию и потенциальной многофункциональности, включая настраиваемые магнитные свойства [1].

В раскрытии этого потенциала ключевую роль играют методы вычислительной химии, позволяющие устанавливать связи "структура-свойство" и направлять синтез. Важной характеристикой этих соединений является температурная зависимость магнитной восприимчивости $\chi(T)$. Моделирование $\chi(T)$ часто проводится в рамках подхода спин-гамильтониана. Этот подход описывает энергию магнитных уровней системы как функцию эффективных спинов, приписанных магнитным центрам. Поскольку для периодических систем аналитическое решение обычно отсутствует, расчеты проводятся для кластеров – фрагментов структуры конечного размера [2].

Существующие программные пакеты (такие как MAGPACK [3] и PHI [4]) адекватны для моделирования одномерных МОКС. Однако для двумерных (и тем более трехмерных) систем они сталкиваются с фундаментальным ограничением: размер кластера, необходимый для корректного описания магнитного поведения, растет квадратично (или кубически) с увеличением размера системы, что, в силу экспоненциальной сложности задачи, приводит к существенному росту вычислительных затрат. Эффективное моделирование двумерных МОКС требует новых вычислительных подходов и специализированного программного обеспечения.

Для преодоления этого ограничения нами разработан программный пакет Spinner. Его ключевыми особенностями являются эффективные оптимизации, отсутствующие в распространенных пакетах. Поскольку бутылочным горлышком вычислений являются операции с матрицами спин-гамильтониана (поиск собственных значений и умножение), главный источник ускорения в Spinner – предварительная блочная диагонализация гамильтониана, в том числе с использованием симметрии (теории групп). Дополнительное ускорение достигается за счет использования разреженных матриц и параллельных вычислений [5].

Spinner демонстрирует ускорение вычислений на несколько порядков по сравнению с пакетом PHI [4] при сохранении точности. Это позволяет проводить расчеты для кластеров значительно большего размера при тех же вычислительных ресурсах, что является критически важным шагом на пути к корректному описанию магнитных свойств двумерных МОКС.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 22-13-00077-П).

- [1] E. Coronado, *Nature Reviews Materials*, **2020**, 5(2), 87-104.
- [2] O. Kahn, **2021**, *Molecular magnetism*. Courier Dover Publications.
- [3] J. J. Borrás-Almenar et al, *Journal of Computational Chemistry*, **2001**, 22(9), 985-991.
- [4] N.F. Chilton et al. *Journal of Computational Chemistry*, **2013**, 34(13), 1164-1175.
- [5] Spinner: Magnetochemical software package, <https://github.com/ruthenium96/spinner>.

**Синтез и исследование магнитных и люминесцентных свойств
молекулярных комплексов *транс*-[MX₄(OPPh₃)₂] (X = Cl, Br, I; M = Ti,
Zr, Hf, W)**

Н.Р. Крупенко,^{a,б} П.А. Полтарак^a

^aИИХ СО РАН, пр. Лаврентьева 3, Новосибирск 630090

^бНГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090

n.krupenko@g.nsu.ru

Комплексы [MX₄(OPPh₃)₂] (X=галоген) известны для некоторых *p*-элементов, металлов 4-7 групп, а также для актиноидов, что показывает большую вариативность атома в данном лигандном окружении. В этих соединениях центральный атом металла имеет степень окисления +4, что позволяет ему находиться в электронной конфигурации от d^0 до d^3 , тем самым представляя интерес для изучения их магнитных свойств [1].

Для получения соединений [MX₄(OPPh₃)₂] обычно используется растворный метод синтеза, в разных случаях получены *цис*- и *транс*-изомеры. В данной работе *транс*-изомеры комплексов [MI₄(OPPh₃)₂] (M = Ti [2], Zr, Hf) и [WX₄(OPPh₃)₂] (X = Cl, Br) синтезированы расплавным методом. Предложены оптимальные методы ампульного синтеза из галогенидов, оксогалогенидов и оксидов металлов, RPh₃ и OPPh₃, позволяющие контролировать размер кристаллов целевой фазы и получать комплексы с высокими выходами.

Комплексы *транс*-[WX₄(OPPh₃)₂] (X = Cl, Br) являются парамагнетиками Ван Флека. Для *транс*-[MI₄(OPPh₃)₂] (M = Zr, Hf) были замечены люминесцентные свойства, ярко выраженные для *транс*-[HfI₄(OPPh₃)₂] с возрастающей интенсивностью излучения при охлаждении образца. С использованием программного пакета Quantum Espresso были оценены энтальпии реакций получения таких соединений, при этом наблюдалась корреляция между рассчитанными значениями энтальпии и результатом эксперимента, что позволяет прогнозировать исход реакции получения аналогичных комплексных соединений.

Кристаллическая структура и биологические свойства комплексных солей никеля(II) и меди(II) с имидазолом и анионами барбитуровых кислот

А. П. Лакеев,^{a,б} Т. С. Сухих^в

^aНИИФиРМ им. Е. Д. Гольдберга, Томский НИМЦ РАН, пр. Ленина 3, Томск 634028

^бНИ ТГУ, пр. Ленина 36, Томск 634050

^вИНХ СО РАН, пр. Академика Лаврентьева 3, Новосибирск 630090

lakeevs@mail.ru

В настоящее время барбитуровая (БК, H₂BA) и 2-тиобарбитуровая (ТБК, H₂TBA) кислоты находят широкое применение в дизайне различных супрамолекулярных архитектур, что обусловлено возможностью их существования в виде ряда полиморфных модификаций, таутомерных и ионных форм, а также склонностью к реализации разнообразных нековалентных взаимодействий [1, 2]. Важная роль при этом отводится водородным связям (ВС), которые зачастую объединяют отдельные барбитуратные фрагменты в характерные для них цепи или ленты (рис. 1), как, например, в случае ранее полученных нами солей (Т)БК с имидазолом (ИД, Im) [1]. В рамках продолжения исследований по данному тематическому блоку был осуществлен синтез ряда комплексных солей никеля(II) и меди(II) общего состава [M(H₂O)_m(Im)_n](H(T)BA)₂ · pH₂O (m = 0, 1, 2; n = 4, 6; p = 2, 3, 4) [2]. Подобные соединения представляли интерес с точки зрения изучения как их надмолекулярной структуры, так и биологических свойств. Предварительно проведенный литературный обзор показал, что известные на сегодняшний день комплексные соли, близкие по составу к вышеназванным, содержат главным образом молекулы 1,10-фенантролина или бипиридина, которые не участвуют в формировании ВС в отличие от ИД.

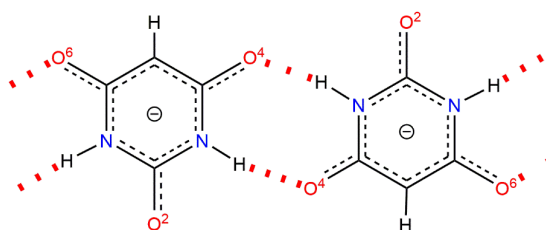


Рис. 1. Схематическое изображение анионов НВА[−], связанных друг с другом в бесконечные ленты посредством водородных связей N—H...O.

Действительно, согласно рентгеноструктурному анализу монокристаллов, все соли содержали комплексный катион [M(H₂O)_m(Im)_n]²⁺, в то время как внешнесферные анионы H(T)BA[−] участвовали в формировании различных надмолекулярных мотивов. При этом соединения никеля(II) обладали бактериостатическим действием в отношении штамма *E. coli*, тогда как соль меди(II) продемонстрировала более выраженное цитостатическое действие в отношении опухолевой клеточной линии HepG2 по сравнению с CuCl₂.

[1] A. P. Lakeev, T. S. Sukhikh, I. A. Kurzina, N. M. Korotchenko, D. S. Nikitin, *New J. Chem.*, **2023**, 47, 21790.

[2] A. P. Lakeev, T. S. Sukhikh, A. G. Korzhova, O. Yu. Rybalkina, E. E. Buyko, N. M. Korotchenko, I. A. Kurzina, *Inorg. Chim. Acta*, **2025**, 582, 122643.

Синтез и характеристика слоистых итаконатов лантаноидов(III)

В. А. Лопарева^{a,б}^aИХ СО РАН, пр. Лаврентьева 3, Новосибирск 630090^бНГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090

v.lopareva@g.nsu.ru

Одним из наиболее бурно развивающихся направлений в химии является синтез и изучение свойств металл-органических координационных полимеров (МОКП), обладающих чрезвычайно высокой пористостью и большой площадью поверхности. Большой интерес вызывает исследование МОКП, содержащих в своем каркасе реакционноспособные функциональные группы. Превращения этих групп под действием различных реагентов – способ получения производных с регулируемой пористостью, а также сорбционными, каталитическими, люминесцентными и другими свойствами [1,2].

Итаконовая кислота (H_2ita) – это легкодоступная непереносимая дикарбоновая кислота, получаемая при ферментации углеводов грибами *Aspergillus terreus*. Она, как и два ее изомера, мезоитовая и цитраконовая кислоты, крайне редка в химии МОКП. Суммарно на основе этих трех кислот получено всего 89 структур комплексов с любыми ионами металлов, из них 51 – с H_2ita .

В данной работе на основе итаконовой кислоты получены 4 МОКП с формулами $[Ln_2(phen)_2(ita)_3] \cdot xH_2O$ ($Ln^{3+} = Gd^{3+}, Tb^{3+}, Y^{3+}, Lu^{3+}$; phen = 1,10-фенантролин; $x = 0 \dots 0.67$). Соединения построены на основе биядерных карбоксилатных блоков лантаноидов и имеют слоистую структуру. Фазовая чистота соединений подтверждена методом РФА, их химическая чистота подтверждена методом СНН-анализа, термическая стабильность охарактеризована методом ТГА, а также соединения охарактеризованы методом ИК-спектроскопии. Наличие кратных связей $C=C$ предполагает возможное использование данных соединений как сенсоров на галогены, галогеноводороды и окислители. Взаимодействие синтезированных МОКП с подобными реакционноспособными веществами исследовано методом 1H -ЯМР.

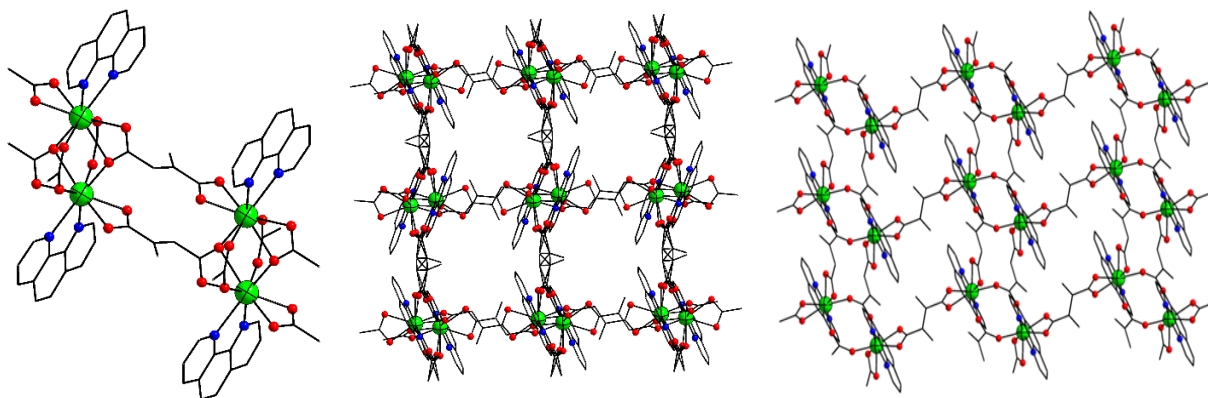


Рис. 1. Два соседних биядерных блока (слева); фрагменты слоёв $[Tb_2(phen)_2(ita)_3]$ (по центру) и $[Lu_2(phen)_2(ita)_3]$ (справа). Атомы водорода и молекулы воды не показаны.

Автор благодарит научного руководителя к.х.н., н.с. ИХ СО РАН П.А. Демакова.

- [1] Ross J. Marshall, Sarah L. Griffin, Claire Wilson, and Ross S. Forgan, *Chem. Eur. J.* **2016**, 22, 4870 – 4877.
 [2] Isabella E. Claassens, Leonard J. Barbour, and Delia A. Haynes, *J. Am. Chem. Soc.*, **2019**, 141, 29, 11425-11429.

Синтез и свойства трехмерных металл-органических координационных полимеров на основе нового производного 2,1,3-бензотиадиазола

У. А. Макогон,^{a,б} Д. И. Павлов^a

^aИХ СО РАН, пр. Лаврентьева 3, Новосибирск 630090

^бНГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090

ulia.makogon@gmail.com

Металл-органические координационные полимеры (МОКП) – класс соединений, состоящих из ионов или кластеров металлов, объединённых политопными органическими лигандами в полимерную структуру. В зависимости от условий синтеза полимера (температуры, растворителя, дополнительных лигандов) можно получать структуры с различными характеристиками. Благодаря многообразию свойств, МОКП могут быть использованы в широком спектре сфер: таргетной доставке лекарств, разделении смеси газов, люминесцентном сенсинге, сорбции газов и биомолекул и др[1].

Данная работа посвящена синтезу и характеристике новых координационных полимеров на основе Zn^{2+} и Co^{2+} и 4,6-ди-(1,2,4-триазол-1-ил)-2,1,3-бензотиадиазола (tr_2btd) с использованием 2,6-нафталиндикарбоновой (H_2ndc) кислоты или аминотерефталевой кислоты ($H_2bdc-NH_2$) в качестве дополнительного лиганда. В результате было получено три новых полимера состава $[Zn_2(ndc)_2(tr_2btd)] \cdot 5DMF$ (**МОКП-1**), $[Co_2(ndc)_2(tr_2btd)] \cdot 5DMF$ (**МОКП-2**) и $[Co(ndc)(bdc-NH_2)] \cdot 2DMF$ (**МОКП-3**).

МОКП были охарактеризованы полным набором физико-химических методов анализа, а также исследована устойчивость полимеров в различных растворителях. Для **МОКП-1** были подробно изучены фотофизические свойства: записаны спектры поглощения/испускания для твердого образца и для суспензии в этаноле, а также исследованы люминесцентные отклики на различные аналиты. Все синтезированные координационные полимеры обладают высокой пористостью, поэтому представляют интерес для сорбционных приложений.

[1] Freund R. et al. The Current Status of MOF and COF Applications // Angewandte Chemie - International Edition. 2021. Vol. 60, No 45. P. 23975–24001

Синтез и исследование композитных термоэлектрических материалов на основе полядерных комплексных соединений марганца(II) и PEDOT:PSS

М. Д. Нафиков^{а,б}, М. М. Сыроквашин^а, Е. В. Коротаев^а, Н.В. Первухина^а, Д. Ю. Наумов^а, К. А. Виноградова^а

^аИНХ СО РАН, пр. Лаврентьева 3, Новосибирск 630090

^бНГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090

m.nafikov@g.nsu.ru

Термоэлектрические материалы (ТМ) способны обратимо превращать тепловую энергию в электрическую, что позволяет преобразовывать рассеянное тепло в электроэнергию, колоссально снижая теплотери в различных процессах. Классические ТМ — это неорганические соединения на основе Bi_2Te_3 , PbTe , AgSe , SiGe и др., а также более сложные неорганические соединения, например, на основе лантаноидов. Первый недостаток этих ТМ — содержание тяжёлых и токсичных элементов, второй — обычно эти ТМ наиболее эффективны в диапазонах высоких температур 150-900°C. Недавно появилась работа, в которой композитные материалы основе координационных полимеров Cu(II) и PEDOT:PSS (poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT), polystyrene sulfonate (PSS)) показали перспективные значения термоэлектрической добротности (ZT) [1].

В данной работе получены три комплексных соединения марганца(II) с азотдорными органическими лигандами состава: $[\text{MnPhenSal}_2]_n$, $[\text{Mn}_3\text{L}_2\text{Sal}_6] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ и $[\text{Mn}_2\text{Phen}_2\text{Benz}_4]$, где Phen=1,10-фенантролин, L=6-хлор-3-(3,5-диметил-1H-пиразол-1-ил)пиридазин. Синтез проводился в органических средах при взаимодействии Phen или L и соли Mn^{2+} в соответствующей стехиометрии. Предполагается, что различный тип ядерности используемых комплексных соединений может влиять на термоэлектрические свойства композитного материала. Синтезированные комплексные соединения использованы для получения композитных материалов с токопроводящим полимером PEDOT:PSS. Получение композитов осуществлялось следующим образом, к раствору содержащему PEDOT:PSS добавлялся последовательно раствор лиганда и соли Mn(II) , полученный осадок выдерживался в растворе для получения однородной массы, далее полученный осадок отфильтровывался и хорошо высушивался. При этом варьировалось количество PEDOT:PSS (10, 25 или 40 % по массе), с целью определения оптимального состава композита для достижения наилучшего значения проводимости и ZT.

Показано, что таблетка из индивидуальной фазы комплекса $[\text{MnPhenSal}_2]_n$ не обладает проводимостью, а таблетка с 25 % содержанием PEDOT:PSS и 75 % этого комплекса — обладает проводимостью. Исследования термоэлектрических свойств (коэффициент Зеебека (S), электрическая проводимость материала (σ), теплопроводность материала (κ) и ZT) для других композитных материалов в настоящее время проводятся.

«Проект «Синтез и исследование композитных термоэлектрических материалов на основе полядерных комплексных соединений марганца(II) и токопроводящих полимеров» выполнен за счет гранта Правительства Новосибирской области молодым ученым (Договор на предоставление из областного бюджета Новосибирской области гранта Правительства Новосибирской области молодым ученым от «9 июня» № 10-2025-034567)»

[1] Olorunyomi J. F. et al. //Adv.Funct.Mater. – 2024. – Т. 34. – №. 40. – С. 2403644.

Строение и люминесцентные свойства металл-органических координационных полимеров на основе тербия(III) и 4,7-дизамещенных 1,10-фенантролинов

А.А. Овчинникова,^{а,б} П.А. Демаков^а

^аИИХ СО РАН, пр. Лаврентьева 3, Новосибирск 630090

^бНГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090

a.ovchinnikova5@g.nsu.ru

1,10-Фенантролин (phen) является типичным хелатирующим лигандом, хорошо связывающимся со многими ионами металлов, в том числе лантаноидов. Благодаря наличию протяженной π -системы, phen может проявлять свойства антенны-фотосенсибилизатора люминесценции ионов Ln^{3+} . Введение в фенантролиновый скелет дополнительных заместителей, в том числе полярных, крупных или хиральных, позволяет создавать новые адсорбционные центры для молекул различной природы, с сохранением люминесцентной активности координационной сетки на основе РЗМ(III).

В ходе работы синтезированы и охарактеризованы пять новых МОКП на основе Tb^{3+} с формулами $[Tb_2(dmphen)_2(H_2O)_2(chdc)_3] \cdot 2DMF$ (1) ($dmphen$ = 4,7-диметил-1,10-фенантролин; DMF = N,N-диметилформамид), $[Tb_2(dmphen)_2(NO_3)_2(chdc)_2] \cdot 2DMF$ (2), $[Tb_2(L6)_2Cl_2(chdc)_2] \cdot DMF$ (3) ($L6$ = 4,7-диборнил-1,10-фенантролин), $[Tb_2(L6)_2Cl_2(chdc)_2] \cdot 2H_2O$ (4) и $[Tb_2(L7)_2Br_2(chdc)_2]$ (5) ($L6$ = 4,7-ди(N-морфолил)-1,10-фенантролин). Роль мостикового лиганда во всех соединениях играют анионы транс-1,4-циклогександикарбоновой кислоты (H_2chdc).

Исследованы люминесцентные свойства 2 и 5. Обнаружена высокая чувствительность и линейная зависимость эмиссии 2 от нитробензола и его метилированных производных в микромолярном диапазоне концентраций. Таким образом, 2 является перспективным люминесцентным сенсором для подобных субстратов.

**Компьютерное исследование активности соединений
 MS_2 и MH_yO_x ($M = Fe, Co$ и Ni) в реакции выделения кислорода с
использованием кластеров с потенциалом внедрения**

И. М. Одуд, В. А. Никитина, С. В. Левченко

*^aЦентр энергетических технологий, Сколковский институт науки и технологий,
Большой б-р 30, стр 1, Москва 121205
I.Odud@skoltech.ru*

Водород является перспективным источником энергии и важным реагентом в нефтехимии. Одним из способов получения «зеленого» водорода служит электролиз водных растворов, который включает реакции выделения водорода (РВВ) и кислорода (РВК). Для этих процессов ключевое значение имеет использование высокоактивных и стабильных катализаторов. Дисульфиды переходных металлов (Fe, Co, Ni) демонстрируют сопоставимую с благородными металлами долговечность, но их каталитическая активность в РВК и РВВ в щелочной среде значительно уступает активности электрокатализаторов из благородных металлов [1]. При этом важное преимущество таких материалов - их бифункциональность: они способны катализировать как РВВ, так и РВК, что позволяет создавать электролизеры с одинаковыми каталитическими покрытиями катода и анода [2]. Таким образом, повышение каталитической активности сульфидов в РВК и РВВ при сохранении их стабильности остается ключевой задачей для их промышленного применения.

В настоящей работе в рамках теории функционала плотности с гибридным функционалом HSE06 [3] и теории потенциалов внедрения [4] была изучена РВК на поверхности сульфидов и (окси)гидроксидов Fe, Co, Ni, а также смешанных соединений $Co_{0.5}Ni_{0.5}$, Fe@Co и Fe@Ni, где Fe является точечным дефектом. Расчёт свободной энергии Гиббса элементарных стадий РВК осуществлялся в приближении Норскова [5], при этом было исследовано влияние спиновой поляризации активного сайта на перенапряжение РВК. Был установлен следующий ряд активности:

- $FeS_2 > Fe@NiS_2 > Fe@CoS_2 > Co_{0.5}Ni_{0.5}S_2 \approx CoS_2 > NiS_2$;
- $FeHO_2 > Fe@NiHO_2 > Fe@CoHO_2 > CoHO_2 > NiHO_2$;
- $Fe@Ni(OH)_2 > Ni(OH)_2 > Co(OH)_2 > Fe@Co(OH)_2 > Fe(OH)_2$.

Последний хорошо согласуется с экспериментом. Впервые показана важность учета спиновых состояний активного центра в РВК.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект 24-13-00317).

- [1] James M. I. and Sun X. // J. Power Sources. 2018. Vol. 400. Pp. 31–68.
[2] M. Plevová, J. Hnát, and K. Bouzek // J. Power Sources. 2021. Vol. 507.
[3] A. V. Krukau, O. A. Vydrov, A. F. Izmaylov, and G. E. Scuseria // J. Chem. Phys. 2006. Vol. 125, № 22.
[4] D. A. Maltsev, Y. V. Lomachuk, V. M. Shakhova, N. S. Mosyagin, L. V. Skripnikov, and A. V. Titov // Phys. Rev. B. 2021. Vol. 103, № 20.
[5] J. K. Nørskov et al. // J. Phys. Chem. B. 2024. Vol. 108, № 46. Pp. 17886–17892.

Фотоактивные координационные соединения цинка с фенилбензотиазол-замещенными амидами

Оленников В.Е.^{1,2}, Сухих Т.С.¹

¹Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия
630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, д. 3

²Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия
630090, Россия, г. Новосибирск, ул. Пирогова, д. 1
vaceslavolennikov845@gmail.com

В работе представлены результаты синтеза и исследования свойств координационных соединений цинка(II) с новыми симметричными амидами, содержащими фенилбензотиазолный (pbt) фрагмент. Амидины получены двумя методами: аминированием имидоилхлоридов $RC(Cl)=N-pbt$ ($R = H, Me, t-Bu$) соответствующими аминами NH_2-pbt либо конденсацией NH_2-pbt с ортоэфирами в присутствии каталитических количеств кислоты Льюиса.

В синтезированных комплексах (рис. 1) амидины координированы хелатно атомами N одного из фрагментов N-pbt с образованием шестичленных металлоциклов. Структуры данных комплексов установлены методом РСА.

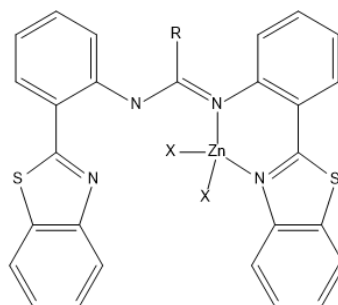


Рис.1 Скелетная формула полученных комплексов цинка. $R=H, Me, t-Bu$; $X=Cl, Br, I$.

Свободные амидины не проявляют люминесценцию в видимой области, однако в их комплексах цинка наблюдается интенсивная люминесценция. Такое резкое изменение свойств позволяет предложить данные соединения в качестве сенсоров на ионы цинка. Интересно, что люминесцентные свойства комплексов зависят от природы солиганда (Cl^- , Br^- , I^-), что может быть связано их разным электронным строением.

Таким образом, синтезированные комплексы представляют интерес как потенциальные люминофоры и сенсоры, а варьирование структуры лиганда и аниона позволяет тонко настраивать их фотофизические характеристики.

**Синтез металл-органических координационных полимеров
лантаноидов и цинка на основе ацетиленидных ароматических
карбоновых кислот**

Е.А. Пилюкова,^{а,б} Р.В. Редькин,^{а,б} М.А. Бондаренко^а

^а*ИНХ СО РАН, пр. Лаврентьева 3, Новосибирск 630090*

^б*НГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090*

e.pilyukova@g.nsu.ru

Металл-органические координационные полимеры (МОКП) - класс соединений, в которых атомы металлов объединены в структуры разной размерности за счет координации к мостиковым органическим лигандам.

Особый интерес к изучению этих соединений связан прежде всего с высокими показателями пористости и удельной площади поверхности трехмерных структур, что позволяет применять их в качестве эффективных сорбентов для хранения и разделения смесей или газов. Введение различных функциональных групп может придавать полимерам уникальные каталитические и оптические свойства, а варьирования как металлоцентра, так и структуры лиганда позволяет получать дополнительные наборы характеристик [1].

В данной работе мы сосредоточили внимание на получении новых каркасов на основе Zn, La, Tb, Gd и Eu с рядом органических ацетиленидных карбоновых кислоты. Всего было получено 12 новых полимеров с различными комбинациями металлоцентра и лиганда.

Люминесцентные сенсорные свойства металл-органических координационных полимеров на основе нового производного 2,1,3-бензотиадиазола

В. А. Поленников^{a, б}, Е. Р. Дудко^a, А. С. Потапов^a

^aИНХ СО РАН, пр. Лаврентьева 3, Новосибирск 630090

^бНГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090

v.polennikov@g.nsu.ru

Металл-органические координационные полимеры (МОКП) относительно новый класс соединений, которые могут проявлять множество различных функциональных свойств: каталитические, сорбционные, магнитные и др. Отдельно можно выделить люминесцентные МОКП, так как их можно использовать для создания LED-устройств, люминесцентных меток или, что более значимо, в качестве сенсоров для детекции различных токсичных веществ в окружающей среде или продуктах питания. Преимуществами применения координационных полимеров в качестве таких сенсоров являются высокая селективность, возможность проведения экспресс-тестов и возможность регенерации образца.

Одним из подходов к синтезу люминесцентных координационных полимеров является использование органических лигандов-флуорофоров, например, производные 2,1,3-бензохалькогендиазолов. Они обладают интенсивной эмиссией и способностью изменять свои фотофизические свойства (интенсивность или положение максимума испускания) при взаимодействии с разными аналитами. В качестве производного был выбран **4,7-ди(3-карбоксипиразол-1-ил)-2,1,3-бензотиадиазол (H₂Ls)**. Данное соединение ранее не было описано в литературе, его структура и состав были подтверждены методами ЯМР и CHN-анализом, были подробно изучены люминесцентные свойства.

В данной работе обсуждается получение и изучение люминесцентных сенсорных свойств новых МОКП на основе H₂Ls. Структуры трех из них удалось установить методом PCA: [Zn₂(bpy)(Ls)₂], [Zn(H₂O)(bpy)(Ls)], [Zn(DMF)(Ls)]·DMF (рис. 1.).

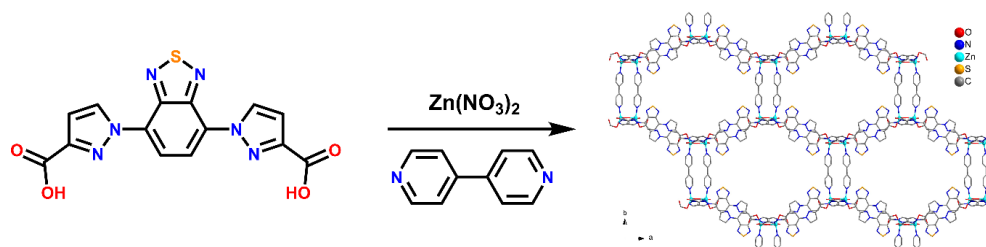


Рис. 1. Схема синтеза МОКП [Zn₂(bpy)(Ls)₂].

Для этих соединений были изучены люминесцентные отклики на различные аналиты: ионы металлов, анионы, пестициды, антибиотики. Из полученных данных особый интерес представляют катионы трехзарядных металлов (алюминий, железо, галлий), а также различные формы фосфат- и арсенат-анионов. В их присутствии наблюдается заметное увеличение интенсивности люминесценции. Для перечисленных аналитов были определены пределы обнаружения. Также были изготовлены тест-полоски, позволяющие

проводить экспресс-тесты для определения наличия перечисленных ионов в анализируемых пробах.

Гетерометаллические металл-органические координационные полимеры на основе лантанидов и замещённых ароматических карбоновых кислот

Редькин Р.В.^{1,2}, Пилюкова Е.А.^{1,2}, Бондаренко М.А.²

¹Новосибирский государственный университет, ул. Пирогова 2, Новосибирск, Россия

²Институт неорганической химии СО РАН, пр. Лаврентьева 3, Новосибирск, Россия

r.redkin1@g.nsu.ru

Металл-органические координационные полимеры (МОКП; metal-organic framework, MOF) представляют собой перспективный класс соединений, которые состоят из неорганических «строительных блоков» (катионов металлов либо кластерных ядер), связанных между собой органическими лигандами [1].

Известно, что соединения лантаноидов обладают уникальными физико-химическими свойствами, в том числе люминесцентными, что активно используется при создании хемосенсоров на разнообразные аналиты, в том числе вредные и опасные вещества, используемые в промышленности [2].

В данной работе нами получена серия комплексов с комбинацией металлов Gd-Dy и Eu-Dy на основе 5-иодизофталевой кислоты (5-iiр). С помощью метода РФА удалось установить, что порошковая дифрактограмма $[\text{Gd}_A\text{Dy}_B(5\text{-iiр})_3(\text{DMF})_2]$ совпадает с чистой фазой полученного ранее соединения $[\text{Dy}_2(5\text{-iiр})_3(\text{DMF})_2]$. Полученные спектры представлены на рисунке 1.

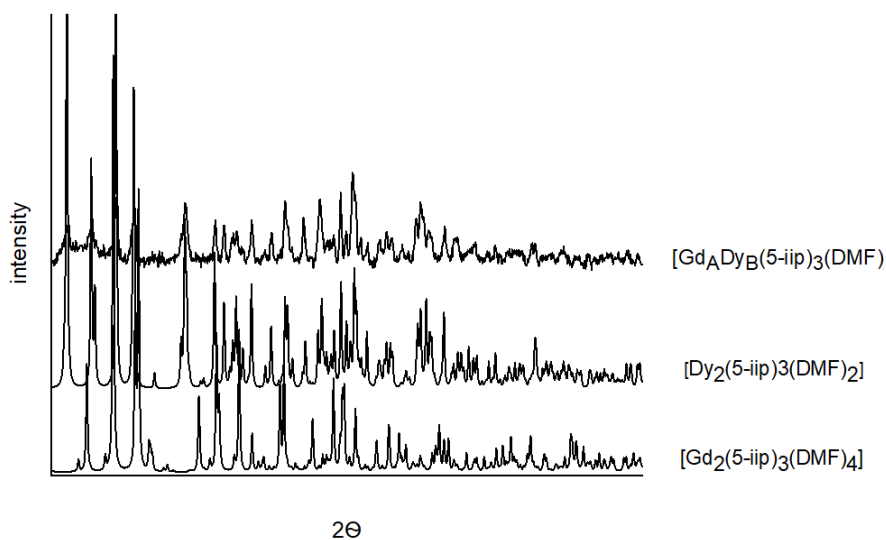


Рисунок 1. Порошковые дифрактограммы для гомо- и гетерометаллических каркасов.

Список литературы

1. Freund R. et al. The current status of MOF and COF applications // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2021. – Т. 60. – №. 45. – С. 23975-24001.

2. Pan M. et al. Single-phase white-light-emitting and photoluminescent color-tuning coordination assemblies //Chemical reviews. – 2018. – Т. 118. – №. 18. – С. 8889-8935.

Зависимость «структура-свойство» летучих трис-β-дикетонатных комплексов металлов

А. В. Сартакова,^{а,б} А. М. Макаренко,^а С. В. Сысоев,^а Н. В. Куратьева,^а Д. П. Пищур,^а К. В. Жерикова^а

^аИХХ СО РАН, пр. Лаврентьева 3, Новосибирск 630090

^бНГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090

a.sartakova@alumni.nsu.ru

Метод химического осаждения из газовой фазы (МOCVD) является популярным способом получения функциональных покрытий из летучих комплексов металлов с органическими лигандами. Наличие прецизионной информации о термических свойствах предшественников, а также характеристик их парообразования может существенно облегчить организацию данного процесса. β-Дикетонаты металлов находят применение в качестве МOCVD-предшественников, благодаря подходящим термическим свойствам, которые можно варьировать путём изменения строения терминальных заместителей. Для понимания этой зависимости необходимо исследование кристаллической структуры соединений.

С этой целью выбран ряд изолигандных *трис*-β-дикетонатных комплексов скандия и индия с разнообразными терминальными заместителями (CH₃, CH₂CH₃, CH(CH₃)₂, CF₃, CF₂CF₃, (CF₂)₂CF₃, Ph и др.), большинство из которых являются новыми соединениями. Методом РСА получены и проанализированы кристаллические структуры хелатов, в том числе исследованы укороченные межмолекулярные контакты. Определены температуры и термодинамические характеристики плавления комплексов, измерены температурные зависимости давления насыщенных паров соединений и рассчитаны термодинамические характеристики их парообразования. Энтальпии и энтропии фазовых переходов комплексов отнесены к стандартной температуре для корректного сравнения. Обнаружены схожие тенденции в изменении температур плавления и летучести в изолигандных рядах комплексов скандия(III) и индия(III) в зависимости от строения.

Комплексы индия с дииминовыми лигандами: синтез, строение и люминесцентные свойства

Е. С. Седых,^{a,б} Я. С. Фоменко^a

^aИИХ СО РАН, пр. Лаврентьева 3, Новосибирск 630090

^бНГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090

e.sedykh@g.nsu.ru

OLED технологии, которые в последние десятилетия получили бурное развитие, активно внедряются во все сферы повседневной жизни. Несмотря на это, современные OLED дисплеи имеют ряд проблем. Самая большая и сложная из них это создание новых эффективных эмиттеров в синей области спектра [1]. На данный момент, синие люминофоры, которые применяются в OLED дисплеях обладают рядом недостатков: (1) неоптимальные значения IQE и (2) проблемы с достижением требуемого CIE, оставаясь принципиально нестабильными и имея короткий срок жизни. Комплексы индия(III) с дииминовыми лигандами могут обладать темно-синей лигандной эмиссией, а за счет эффекта тяжелого атома эмиссия будет триплетной. Для триплетных излучателей квантовая эффективность люминесценции может достигать 100%, что является огромным преимуществом по сравнению с обычными флуоресцентными излучателями, для которых квантовый выход теоретически ограничен 25% [2]. В данной работе при взаимодействии хлорида индия(III) с производными хлорпиридазина и аценафтендиимина в этаноле в соотношении 1:1 были получены комплексы состава $[\text{In}(\text{L})_2\text{Cl}_2][\text{InCl}_4]$ и $[\text{In}(\text{L})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_3]$ (L – дииминовый лиганд). Полученные соединения были детально охарактеризованы набором физико-химических методов. Строение полученных соединений установлено с помощью РСА. Были записаны спектры возбуждения и флуоресценции в твердом теле.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (РНФ № 25-13-00200).

[1] A. Monkman, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2022**, 14, 20463–20467.

[2] H. Yersin, Triplet Emitters for OLED Applications. Mechanisms of Exciton Trapping and Control of Emission Properties. In *Top Curr Chem*, **2004**, 1–26.

Синтез, строение и люминесцентные свойства октаэдрических кластерных комплексов рения $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{PnPh}_3)_n(\text{MeO})_{6-n}]_m$ ($\text{Q} = \text{S}$ или Se , $\text{Pn} = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$)

М.С. Сибиряков,^{a,б} И.В. Кашник,^a К.А. Брылев^a

^aИИХ СО РАН, пр. Лаврентьева 3, Новосибирск 630090

^бНГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090

M.sibiryakov@g.nsu.ru

Октаэдрические кластерные комплексы рения с общей формулой $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}\text{L}_6]^m$ ($\text{Q} = \text{S}$ или Se , L – апикальный лиганд) привлекают большое внимание исследователей в течение последних двух десятилетий. Для данных соединений характерна фосфоресценция в красной области спектра, а следовательно, можно предположить их потенциальное использование в качестве компонентов люминесцентных материалов, агентов для фотодинамической терапии и биовизуализаторов [1, 2]. Кластерное ядро $\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}^{2+/3+}$ является относительно инертной частью комплекса, тогда как апикальные лиганды могут быть замещены либо модифицированы в ходе различных химических превращений. Таким образом, модифицируя лигандное окружение данных комплексов, возможно не только получить новые кластерные соединения, но и направленно изменить их фотофизических характеристик, поскольку апикальные лиганды значительно влияют на люминесцентные свойства кластерных комплексов.

Недавно нами были синтезированы гексаметоксидные комплексы $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{MeO})_6]^{4+}$, которые ввиду наличия относительно лабильных апикальных лигандов удобно вовлекать в реакции лигандного обмена в органических растворителях. В результате исследования системы « $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{MeO})_6]^{4+} + \text{PnPh}_3$ » были синтезированы и охарактеризованы комплексы *транс*- $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{PnPh}_3)_4(\text{MeO})_2]$, *транс*- $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}(\text{PPh}_3)_4(\text{MeO})_2]$ и *цис*- $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{PPh}_3)_4(\text{MeO})_2]$. Путём дальнейшей модификации лигандного окружения *транс*- $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{PPh}_3)_4(\text{MeO})_2]$ и *транс*- $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{SbPh}_3)_4(\text{MeO})_2]$ была продемонстрирована возможность получения $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{PPh}_3)_5(\text{MeO})]^+$ и $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{PPh}_3)_6]^{2+}$, а также комплексов *транс*- $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{PPh}_3)_4(\text{CF}_3\text{COO})_2]$ и *транс*- $[\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}(\text{SbPh}_3)_4(\text{CF}_3\text{COO})_2]$, содержащих трифторацетатный лиганд в качестве апикального.

В результате работы были получены и охарактеризованы 17 новых октаэдрических кластерных комплексов рения. Для большинства соединений были записаны спектры люминесценции и определены квантовые выходы и времена жизни. Впервые были получены гексарениевые комплексы, содержащие 5 или 6 молекул трифенилфосфина в качестве апикального лиганда, а также комплексы с трифторацетатным апикальным лигандом.

[1]. Kashnik I.V., Rebours J., Dumait N., Brylev K.A., Molard Y. *J. Mater. Chem. C*, **2024**, *12*, 8398.

[2]. Akhmadeev B.S., Nizameev I.R., Kholin K.V., Voloshina A.D., Gerasimova T.P., Gubaidullin A.T., Romashchenko A.V., Zavjalov E.L., Kashnik I.V., Brylev K.A., Mustafina A.R. *J. Colloid Sci.*, **2024**, *659*, 1052.

Оксалатокупраты аминных комплексных солей – предшественники метастабильных твердых растворов в системах М-Сu (М = Co, Rh, Ir)

В. И. Сеница,^а Е. Ю. Филатов,^а А. Е. Зауля,^{а,б} С. В. Корнев^а

^аИХ СО РАН, пр. Лаврентьева 3, Новосибирск 630090

^бНГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090

varvara@niic.nsc.ru

Метастабильное состояние – это промежуточное квазиравновесное энергетическое состояние, в котором система может находиться какое-то время. Метастабильные наносплавы могут образовываться при синтезе многокомпонентных наночастиц, полученных из термодинамически несмешивающихся элементов, при использовании неравновесных синтетических подходов, которые позволяют добиться быстрого формирования наночастиц [1]. Когда характеристики смешиваемых металлов сильно различаются, для получения наносплавов требуются более жесткие подходы, например, термическое разложение соединений-предшественников [2]. Использование такого неравновесного подхода при синтезе наночастиц позволяет получать объекты с уникальным составом, структурой и свойствами за счет формирования дефектных систем с избыточной поверхностной энергией и измененной электронной структурой [3].

В ходе проведенной работы была получена и охарактеризована (РФА, РСА, ИК-спектроскопия, CHN анализ) серия координационных соединений-предшественников $[M(NH_3)_5Cl][Cu(H_2O)(C_2O_4)_2]$, $[M(NH_3)_6]_2[Cu(H_2O)(C_2O_4)_2]_2[Cu(H_2O)_2(C_2O_4)_2] \cdot 2H_2O$ и $[M(en)_3]_2[Cu(H_2O)(C_2O_4)_2]_2[Cu(H_2O)_2(C_2O_4)_2] \cdot nH_2O$ (М = Co, Rh, Ir). Процесс термического разложения полученных соединений был подробно изучен в восстановительной и инертной атмосферах. При термодеструкции $[Co(en)_3]_2[Cu(H_2O)(C_2O_4)_2]_2[Cu(H_2O)_2(C_2O_4)_2] \cdot 10H_2O$ в восстановительной атмосфере была получена двухфазная смесь твердых растворов $Co_{0.09}Cu_{0.91}$ и $Co_{0.75}Cu_{0.25}$, которые являются наиболее богатыми по взаимной растворимости наносплавами в системе Co–Cu, не содержащими в своем составе других соединений. При разложении комплексных солей в системе Rh–Cu были получены метастабильные твердые растворы богатые по взаимной растворимости металлов. А в системе Ir–Cu показана возможность формирования однофазных метастабильных твердых растворов $Ir_{0.50}Cu_{0.50}$ и $Ir_{0.40}Cu_{0.60}$ при термолизе $[Ir(NH_3)_5Cl][Cu(H_2O)(C_2O_4)_2]$ и $[Ir(NH_3)_6]_2[Cu(H_2O)(C_2O_4)_2]_2[Cu(H_2O)_2(C_2O_4)_2] \cdot 2H_2O$, соответственно.

[1] Ferrando, R., Jellinek, J., Johnston, R. L., *Chem. Rev.*, **2008**, 108, 3, 845.

[2] Filatov, E. Y., Borodin, A. O., Kuratieva, N. V., Plusnin, P. E., Urlukov, A. S., Potemkin, D. I., Korenev, S. V., Kostin, G. A., *New J. Chem.*, **2022**, 46, 39, 19009.

[3] Scaramuzza, S., Agnoli, S., Amendola, V., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2015**, 17, 42, 28076.

Синтез наноразмерных шпинелей термолизом хроматов и дихроматов амминокомплексов кобальта(III)

П.В. Тарасова,^{a,б} Е.Ю. Филатов^a

^aИИХ СО РАН, пр. Лаврентьева 3, Новосибирск 630090

^бНГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090

p.arshavskaya@g.nsu.ru

Шпинелями называют соединения AB_2O_4 образованные кубической плотнейшей упаковкой кислорода (оксишпинели), в которой часть тетраэдрических пустот занята катионами двухвалентного металла A^{2+} , а октаэдрические пустоты заняты трехвалентным катионом металла B^{3+} . Предполагается, что в системе $Co_3O_4/CoCr_2O_4$ возможно образование твердых растворов так как эти соединения изоструктурны. Для кобальт-хромовой шпинели (кохромитовой) широко изучены магнитные свойства, позволяющие использовать ее в детекторах магнитного поля или же в устройствах для хранения информации. В последние годы исследования шпинелей стали смещать фокус внимания на каталитические свойства и особый интерес вызывают наноразмерные формы этих материалов, поскольку уменьшение размера частиц значительно повышает их каталитическую активность.

Существуют различные подходы к синтезу, возможности модификации состава (допирование), а также морфологии кохромитовой шпинели. Одним из перспективных подходов является термическое разложение комплексных солей-предшественников. Этот метод не только легко осуществим, но и относится к методам синтеза, позволяющим контролировать морфологию и фазовый состав получаемых наночастиц. Кроме этого, данный метод зачастую позволяет детально изучать превращения соединений на каждом этапе с помощью физико-химических методов анализа (ЭА, ИК, РСА, РФА, ТГА) и таким образом получать шпинели предсказуемого размера и состава.

В данной работе рассматривается возможность получения синтетических шпинелей с размерами областей когерентного рассеяния до 50 нм. Синтезированы и охарактеризованы набором физико-химических методов комплексные соли $[Co(NH_3)_5Cl]CrO_4$, $[Co(NH_3)_6]CrO_4Cl \cdot 3H_2O$, $[Co(NH_3)_6]_2(Cr_2O_7)_3$, $[Co(NH_3)_6](Cr_2O_7)NO_3$. Впервые структурно охарактеризована методом РСА комплексная соль $[Co(NH_3)_6](Cr_2O_7)NO_3$. Описаны процессы термического разложения солей предшественников в инертной, водородной, окислительной атмосферах; показано, что частицы с наименьшим размером получаются в результате термолиза в инертной атмосфере, а так же предложен механизм термолиза комплексных солей в окислительной атмосфере. Показано, что отжиг в атмосфере воздуха при 370 ° в течение нескольких часов или термолиз при температурах 500 ° и выше приводит к формированию целевого продукта – кохромитовой шпинели.

Синтез, фотофизические свойства и фотоиндуцированная трансформация пиразолат-тиолатных кластеров Ag(I) с N-донорными лигандами

К.С. Татарина^{аb}, А.А. Титов^а, П.А. Абрамов^с, О.А. Филиппов^а, Е.С. Шубина^а.

^аИНЭОС РАН, ул. Вавилова, д. 28, стр. 1, Москва 119334

^бРХТУ им. Д.И. Менделеева, пл. Мусская, д.9, Москва 125047

^сИНХ СО РАН, пр. Лаврентьева 3, Новосибирск 630090

katatatarinova2062@gmail.com

Циклические трёхъядерные пиразолатные комплексы серебра $[\text{AgPz}]_3$ привлекают интерес исследователей благодаря своей уникальной координационной химии и фотофизическими свойствами. Данные соединения могут служить в качестве прекурсоров для синтеза гетеролигандных кластерных комплексов, сохраняя при этом пиразолатные лиганды [1]. Тиолатные лиганды также широко применяются в химии кластеров d^{10} -металлов (группа 11), поскольку они придают таким системам высокую стабильность и обеспечивают широкое структурное разнообразие. Как пиразолатные, так и тиолатные лиганды выступают в роли мостиковых лигандов-противоионов.

В данной работе мы объединили оба типа лигандов для создания новых кластерных структур. Получена серия новых полиядерных соединений серебра состава $[\text{Ag}_8(\text{Pz})_4(\text{StBu})_4\text{L}_4]$ и $[\text{Ag}_8(\text{Pz})_4(\text{StBu})_4\text{L}'_2]$, где L - монодентатный, а L' - бидентатный азотсодержащий лиганд. Их строение и спектральные свойства изучены комплексом физико-химических методов, а также посредством квантово-химических расчетов. При облучении УФ-светом комплекса $[\text{Ag}_8(\text{Pz})_4(\text{StBu})_4\text{Py}_4]$ происходит его структурная перестройка с образованием кластера большего размера $[\text{Ag}_{14}(\text{Pz})_6(\text{StBu})_8]$. Благодаря лабильности пиридина в $[\text{Ag}_8(\text{Pz})_4(\text{StBu})_4\text{Py}_4]$ возможна его замена на хелатирующие азотсодержащие лиганды - производные 1,10-фенантролина и 2,2'-бипиридина. Подобные превращения открывают перспективы для направленного дизайна кластерных структур с заданными свойствами.

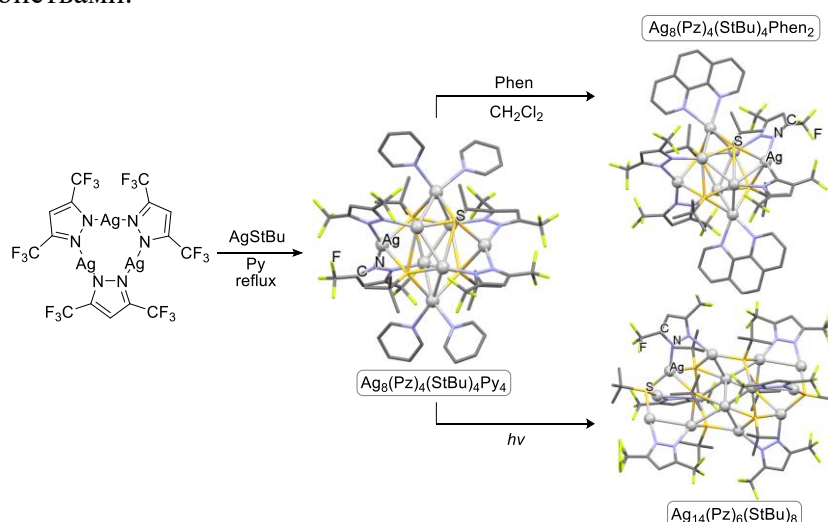


Рис. 1. Схема синтеза кластеров различного строения

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект 19-73-20262).

[1] S.K. Peng, Z. Lu, M. Xie, Y.L. Huang, D. Luo, J.N. Wang, *Chemical Communications*, **2020**, 56, 4789-4792.

Металл-органические координационные полимеры на основе карбоксилатных колец $\{Zn_{12}\}$ и $\{Zn_{10}\}$ как потенциальные адсорбенты и сенсоры

М.А. Томас,^{a,б,*} А.А. Лысова,^a Д.Н. Дыбцев,^a Д.Г. Самсоненко^a

^a ИИХ СО РАН, пр. Лаврентьева 3, Новосибирск 630090

^б НГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090

*m.tomas@g.nsu.ru

Металл-органические координационные полимеры (МОКП) - это новый класс микропористых твердых веществ, которые, благодаря своему структурному и функциональному разнообразию, интенсивно изучались в течение последних двух десятилетий, что впоследствии привело к их потенциальному использованию в качестве газовых адсорбентов, люминесцентных датчиков, каталитических, оптических и магнитных материалов [1].

В качестве мостиковых лигандов при синтезе МОКП чаще всего используются карбоксилаты. Большого разнообразия структур можно достичь введением дополнительного N-донорного мостикового лиганда. Использование третьего мостикового лиганда в синтезе МОКП редко приводит к включению его в координационный полимер в связи с низкой вероятностью самосборки сложного полимерного комплекса, состоящего из ионов металла и трех мостиковых лигандов. Тем не менее в нашей лаборатории были получены две серии новых 3D МОКП, построенных на основе карбоксилатных колец $\{Zn_{12}\}$ и трех мостиковых лигандов: карбоксилатного, N-донорного и депротонированных гликолей (этиленгликоля, 1,2-пропандиола, 1,2-бутандиола, 1,2-пентандиола и глицерина) [2, 3]. Данная работа является продолжением данных исследований. Нами получено две серии новых 3D МОКП, построенных на основе карбоксилатных колец $\{Zn_{12}\}$ или $\{Zn_{10}\}$, связанных друг с другом 2,5 фурандикарбоксилатами (fdc^{2-}), 1,4-диазабицикло[2.2.2]октаном ($dabco$) и депротонированными гликолями GlO_2^{2-} .

Первая серия соединений $[Zn_{12}(fdc)_6(dabco)_3(GlO_2)_6] \cdot xDMF \cdot yH_2O$ (DMF = N,N-диметилформамид, GlO_2^{2-} = этиленгликолят, 1,2-пропандиолат, 1,2-бутандиолат и 1,2-пентандиолат) изоструктурна соединениям серии НИС-20 [3] и имеет мезополости размером 25 Å, входы в которые реализуются через карбоксилатные кольца $\{Zn_{12}\}$, функционализированные гликолятными остатками. Вторая серия соединений $[Zn_{10}(fdc)_4(dabco)(GlO_2)_6] \cdot xDMF \cdot yH_2O$ (GlO_2^{2-} = 1,2-пропандиолат, 1,2-бутандиолат и 1,2-пентандиолат) является абсолютно новой, получается при большом соотношении $[Zn^{2+}]:[dabco]$ и имеет эллиптические полости размером $(14 \times 14 \times 18)$ Å³, связанные между собой.

- [1] N. Stock, Sh. Biswas. Synthesis of Metal-Organic Frameworks (MOFs): Routes to Various MOF Topologies, Morphologies, and Composites. Chem. Rev., 2012, 112 (2), 933-969.
[2] A. A. Lysova, D. G. Samsonenko, P. V. Dorovatovskii, V. A. Lazarenko, V. N. Khrustalev, K. A. Kovalenko, D. N. Dybtsev, V. P. Fedin. J. Am. Chem. Soc., 2019, 141, 17260-17269.
[3] A. A. Lysova, D. G. Samsonenko, K. A. Kovalenko, A. S. Nizovtsev, D. N. Dybtsev, V. P. Fedin. Angew. Chem. Intern. Ed., 2020, 59, 20561-20567.

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ, ИССЛЕДОВАНИЕ ПОСТ-СИНТЕТИЧЕСКОЙ МОДИФИКАЦИИ НОВЫХ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ РЗМ(III) С ТРАНС-3-(3-ПИРИДИЛ)АКРИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ

Д. А. Ушаков,^{a,б} П. А. Демаков^a

^aИНХ СО РАН, пр. Лаврентьева 3, Новосибирск 630090

^бНГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090

d.ushakov1@g.nsu.ru

Пост-синтетическая модификация (ПСМ) представляет собой эффективный инструмент для создания новых веществ и материалов с различными свойствами, исходя из одного соединения-«платформы». Соединения лантаноидов являются перспективными кандидатами для создания люминесцентных материалов, так как ионы РЗМ(III) обладают предсказуемой, узкополосной фосфоресценцией с высокими квантовыми выходами. ПСМ комплексов РЗМ(III) позволяет управляемо изменять их люминесценцию, растворимость, реакционную способность и другие свойства.

В данной работе рассматриваются строение и свойства соединений, построенных на основе транс-3-(3-пиридил)акриловой кислоты (H(3-PA)) и катионов Ln^{3+} . Их формулы: $[\{\text{Ln}(\text{phen})(\text{NO}_3)(3\text{-PA})_2\}_2]$ ($\mathbf{1}_{\text{Ln}}$, $\text{Ln}^{3+} = \text{Tb}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$); $[\{\text{Ln}(\text{phen})(3\text{-PA})_3\}_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($\mathbf{2}_{\text{Ln}}$, $\text{Ln}^{3+} = \text{Tb}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$); $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})(3\text{-PA})_3]_n$ ($\mathbf{3}_{\text{Ln}}$, $\text{M}^{3+} = \text{Tb}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Y}^{3+}, \text{Lu}^{3+}, \text{Gd}^{3+}, \text{Dy}^{3+}, \text{Pr}^{3+}$).

$\mathbf{1}_{\text{Ln}}$ представляет собой биядерный комплекс, содержащий четыре мостиковых карбоксилата. К каждому иону Ln^{3+} также координирована одна молекула фенантролина и один нитрат-анион. $\mathbf{2}_{\text{Ln}}$ содержит аналогичный биядерный блок, но нитраты замещены на два дополнительных 3-PA⁻. $\mathbf{3}_{\text{Ln}}$ представляют собой 1D полимеры, где к каждому иону РЗМ(III) координирована одна молекула воды, три пиридил-акрилата с немостиковой координацией и два мостиковых пиридил-акрилата соединяющих фрагменты в цепочки. Цепочки имеют плотную упаковку без свободного объема. Кристаллические структуры всех соединений были установлены методом рентгеноструктурного анализа (РСА), а их чистота и стабильность подтверждены методами РФА, CHN, ТГА и ИК-спектроскопии.

Для образцов были получены и обработаны спектры возбуждения и эмиссии, кинетические кривые затухания люминесценции. Исследована их химическая реакционная способность по двойной связи C=C и по донорному атому азота. Для соединений $\mathbf{3}_{\text{Ln}}$ была проведена димеризация лиганда в монокристаллах и в объеме вещества, строение димера было установлено методом РСА (рис. 1). Конверсия лиганда по данным ¹H-ЯМР составила до 68%.

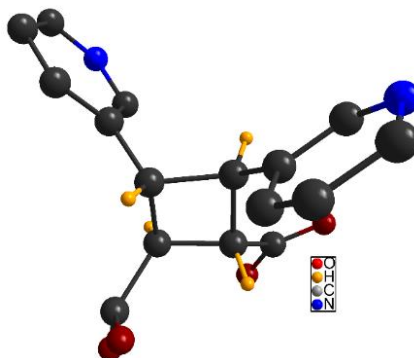


Рис. 1. Димер транс-3-(3-пиридил)акрилата.

Работа выполнена в рамках госзадания (Проект № 121031700321-3).

Влияние методов компактирования на межзеренные границы в термоэлектрических материалах

Г. Е. Чебанова,^a А. И. Романенко^a, В.Л. Кузнецов^b, В.В. Пай^c, Н. Wang^c

^aИНХ СО РАН, пр. Лаврентьева 3, Новосибирск 630090

^bФИЦ ИК СО РАН, пр. Лаврентьева 5, Новосибирск 630090

^cИГиЛ СО РАН, пр. Лаврентьева 15, Новосибирск 630090

^cShandong University, 27 Shanda Nanlu, Jinan, P.R.China 250100

yakovleva@niic.nsc.ru

Термоэлектрические генераторы, используемые для прямого преобразования тепловой энергии в электрическую, на сегодняшний день имеют низкую эффективность. Поскольку для коммерческого применения используют поликристаллические материалы, то наличие в них межзеренных границ существенно ухудшает электрические свойства.

Основным способом компактирования образцов для исследования термоэлектрических свойств является SPS-метод. Данный метод позволяет минимизировать процессы роста зерна и нежелательные межфазные взаимодействия. Преимуществом метода является локальный нагрев межзеренных контактов, в результате чего сильного роста зерен не наблюдается.

В данной работе, помимо SPS метода, мы использовали метод ударно-волнового воздействия (метод взрыва). Суть метода состоит в том, что за короткий промежуток времени к прессуемому порошку прикладывается большое количество энергии [1]. При этом характерное время нагрева образца составляет порядка микросекунд. Что особенно актуально для материалов, которые разлагаются или меняют свою структуру при нагреве. Данный метод ранее к термоэлектрикам не применялся.

В качестве объекта исследования мы использовали $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$. Данный материал является слоистым соединением с несоразмерной кристаллической структурой и состоит из двух подсистем: Ca_2CoO_3 с низкой теплопроводностью и CoO_2 с высокой электропроводностью, что способствует разделению фононного и электронного транспорта [2]. Таким образом, жесткая связь между термоэлектрическими параметрами может быть изменена. С целью изменения термоэлектрических свойств материала были исследованы композиты с добавлением многослойных углеродных нанотрубок (МУНТ) в исходную матрицу оксида $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+x}\%\text{CNTs}$ ($x = 0, 0.5, 1.5, 3, 5$).

С помощью низкотемпературных исследований электронных транспортных свойств можно оценить величину межзеренного барьера в поликристаллических материалах. В результате компактирования разными методами с использованием различных условий было установлено, что минимальная величина энергии межзеренных барьеров $\Delta_{\text{FTT}}=0.002\text{эВ}$ была получена для образца $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9+5.5\text{ wt}\%\text{AlN}$, компактированного методом взрыва. А образцы исходного оксида, синтезированные разными методами, продемонстрировали уменьшение Δ_{FTT} с увеличением содержания МУНТ в случае твердотельного синтеза, и увеличение с увеличением содержания МУНТ при синтезе методом Печини.

[1] V. V. Pai, V. M. Titov and *et.al.*, *Combust Explos Shock Waves*, **2019**, 55, 434.

[2] A.C. Masset, C. Michel and *et.al.*, *Phys. Rev. B*, **2000**, 62, 166.

Синтез, строение и электрохимические свойства иридиевых и родиевых комплексов с 2-(2,4,6-триметилфенил)иминоаценафтен-1-оном

Чехов Е.В.,^{a,б} Бакаев И.В.,^a Гукова А.К.,^{a,б} Комлягина В.И.,^a Уланчиков А.А.,^a
Шапошников Н.О.,^{a,б} Ромашев Н.Ф.,^a Гущин А.Л.^a

^aИИХ СО РАН, пр. Лаврентьева 3, Новосибирск 630090

^бНГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090

e.chekhov@g.nsu.ru

За последние десятилетия химия моно- и бис(имино)аценафтенов (Ar-mian и Ar-bian) и их металлических комплексов активно развивалась. Интерес научного сообщества в первую очередь обусловлен редокс-активностью этих соединений, их способностью существовать в нескольких стабильных степенях окисления и осуществлять обратимые переходы между ними. Примечательно, что изменение заместителей в ароматических кольцах этих соединений позволяет контролировать легкость редокс-процессов. Эти свойства в совокупности делают металлические комплексы с иминоаценафтенами перспективной платформой для разработки эффективных катализаторов. Химия координации лигандов Ar-bian исследована более детально, чем Ar-mian, что, вероятно, связано с меньшей донорной способностью Ar-mian, приводящей к пониженной стабильности получаемых комплексов.

Реакция $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ (cod = 1,5-циклооктадиен) с 2-(2,4,6-триметилфенил)иминоаценафтен-1-оном (tmp-mian) в хлороформе привела к образованию комплекса $[\text{Ir}(\text{L}1)(\text{tmp-mian})]$ (**1**). В ходе реакции двойная связь лиганда cod окисляется, а оставшийся атом углерода координируется непосредственно к центру иридия. При этом протон в α -положении относительно оставшейся двойной связи элиминируется, в результате чего образовавшийся фрагмент координируется как аллильный анион [1]. Циклическая вольтамперометрия комплекса **1** показала квазиобратимое окисление при потенциале 1.33 В и квазиобратимое восстановление при -0.56 В (относительно Ag/AgCl). Окисление связано с редокс-парой Ir(IV)/Ir(III) [2], а восстановление — с образованием анион-радикала Ar-mian.

Комплекс $[\text{Ir}(\text{tmp-mian})(\text{L}2)\text{Cl}_2]$ (**2**) был синтезирован путем реакции IrCl_4 с tmp-mian в присутствии гидрохинона как восстановителя. В ходе реакции один эквивалент tmp-mian координируется к иридию, а второй эквивалент гидролизуетс с высвобождением анилина, который затем металлируется по CH_3 -группе. Циклическая вольтамперометрия комплекса **2** выявила квазиобратимый процесс в анодной области, связанный с парой Ir(IV)/Ir(III) [2], а также квазиобратимый процесс, за которым следует необратимый, в катодной области, обусловленный редокс-поведением лиганда.

Также удалось получить родиевый аналог данного комплекса. $[\text{Rh}(\text{tmp-mian})(\text{L}2)\text{Cl}_2]$ (**3**) был синтезирован при реакции $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ с tmp-mian в этаноле.

**Комплексы золота(I) с 1,2-бис(имино)аценафтенами:
электрохимические свойства и противоопухолевая активность**

Н. О. Шапошников^{а,б}, Е. В. Чехов^{а,б}, А. К. Гукова^{а,б}, А. А. Уланчиков^а, А. Л. Гущин^а

^аИХ СО РАН, пр. Лаврентьева 3, Новосибирск 630090

^бНГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск 630090

shaposhnikov00@list.ru

Бис(арилимино)аценафтены (Ar-BIAN) состоят из фрагмента 1,4-диаза-1,3-бутадиена, дополненного нафталиновым остовом. Такое строение обеспечивает структурную жесткость и анти-анти-конформацию фрагмента α -диимина. Таким образом, Ar-BIAN являются удобными хелатными лигандами для стабилизации ионов d-металлов. Вследствие сочетания двух π -систем (α, α' -дииминовая и нафталиновая) лиганды Ar-BIAN способны принимать до 4 электронов. Данное свойство продемонстрировали путем ступенчатого восстановления 1,2-бис-(2,6-диизопропилфенил)иминоаценафтена (dpp-bian) натрием в диэтиловом эфире [1].

Первые примеры комплексов золота(I) с Ar-bian, описанные в исследовании [2] оказались более цитотоксичными против клеток колоректального рака и рака молочной железы, чем цисплатин. Примечательно, что факторы селективности по отношению к фибробластам легких достигали значения 20.

В настоящей работе при взаимодействии $[\text{Au}(\text{PPh}_3)\text{Cl}]$ с Ar-BIAN в присутствии трифлата серебра синтезирована серия катионных комплексов Au(I) состава $[(\text{PPh}_3)\text{Au}(\text{Ar-BIAN})]\text{OTf}$ (где Ar = 2,4,6-триметилфенил, 4-йодфенил, 4-хлорфенил, 4-бромфенил). С помощью рентгеноструктурного анализа показано, что комплексы имеют типичное линейное строение, при этом Ar-BIAN выступает в качестве монодентатного лиганда. С помощью циклической вольтамперометрии установлено, что восстановление комплексов происходит с элиминированием координированного Ar-bian. Показано, что все полученные комплексы проявляют цитотоксические свойства в низком микромолярном диапазоне по отношению к раку молочной железы и раку шейки матки.

При реакции трифенилфосфинзолота(I) с 4-I-C₆H₄-mian образуется $[\text{Au}(\text{PPh}_3)(4\text{-I-C}_6\text{H}_4\text{NH}_2)](\text{CF}_3\text{SO}_3)$. По всей видимости это связано с разложением 4-I-C₆H₄-mian до аценафтенхинона и свободного анилина и последующей координации анилина к иону Au(I).

[1] I. L. Fedushkin 1, A. A. Skatova, V. A. Chudakova, G. K. Fukin, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, 115, 28, 3416-3420.

[2] E. E. Bardina, N. Y. Shmelev, Y. N. Albrekht, Winnie Ka Yiu Koon, P. A. Abramov, I. V. Mirzaeva, D. G. Sheven, E. V. Makotchenko, I. S. Fomenko, A. N. Lukoyanov, M. N. Sokolov, M. V. Babak and A. L. Gushchin, *New J. Chem.* **2023**, 47, 18256-18257.

Заочные доклады

Комплексообразование и фотоиндуцированная рекоординация бис(аза-18-краун-6)содержащих диенонов с катионами щелочных и щелочноземельных металлов. Закономерности “структура-свойство”

О.А. Алаторцев, В.В. Волчков, М.Я. Мельников, М.В. Русалов, М.В. Фомина, С.П. Громов

Химический факультет Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, Москва, Российская Федерация, 119991
alatorcevoleg3@gmail.com

Фотоактивные производные азкараун-эфиров рассматриваются как прототипы перспективных фотоактивных супрамолекулярных систем, сенсоров для оптического и электрохимического определения катионов металлов.

В работе исследована специфика комплексообразования и фотоиндуцированная рекоординация комплексов бис(аза-18-краун-6)содержащего диенона ряда циклогексанона (**CD6**) с катионами щелочных и щелочноземельных металлов. Установлено протекание первой стадии фоторекоординации в комплексах с катионами Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} , K^{+} . При сравнении спектральных характеристик и устойчивости комплексов с катионами металлов красителей (**CD6**) и исследованных нами ранее производных циклопентанона (**CD5**) и циклобутанона (**CD4**) [1], была выявлена закономерность: уменьшение сопряжения в системе двойных связей донор-акцептор-донор в ряду **CD4**>**CD5**>**CD6** приводит к росту констант устойчивости комплексов стехиометрии 1:2 с катионами Ba^{2+} , Sr^{2+} , K^{+} .

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ №25-73-20016.

Список литературы

[1] Волчков, В. В., Химич, М. Н., Мельников, М. Я., Алаторцев, О. А., Гостев, Ф. Е., Шелаев, И. В., Надточенко, В. А., Старостин, Р. О., Фомина, М. В., Егоров, А. Е., Фрейдзон, А. Я., Громов, С. П. // *Изв. АН. Сер. хим.* 2024. Т.6. С.1578–1589.

Эволюция электронных свойств протонного проводника

 $\text{BaSn}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_{3-\delta}\text{H}_y$ В. М. Зайнуллина,^{a,б} М. А. Коротин,^б М. И. Власов^в^aИХТТ УрО РАН, ул. Первомайская 91, Екатеринбург 620990^бИФМ имени М. Н. Михеева УрО РАН, ул. Софьи Ковалевской 18, Екатеринбург 620108^вИБТЭ УрО РАН, ул. Академическая 20, Екатеринбург 620066

veronika@ihim.uran.ru

Практическое использование новых протонных проводников $\text{BaSn}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_{3-\delta}\text{H}_y$ сопровождается изучением и интерпретацией их транспортных, оптических и др. свойств, которые определяются типом, набором и концентрацией собственных/примесных атомарных и электронных дефектов. С целью установления взаимосвязи состав-электронная структура-свойство были выполнены расчёты электронных спектров фаз с одним дефектом $\text{BaSnO}_{3-\delta}$, $\text{BaSn}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_3$ и BaSnO_3H_y (рисунок 1) и несколькими дефектами одновременно $\text{BaSn}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_{3-\delta}\text{H}_y$ при $0 \leq x \leq 0.37$, $0 \leq y \leq 0.37$ и $0 \leq \delta \leq x/2$ методом когерентного потенциала [1] с учетом данных рентгеновской и нейтронной дифракции. Для состава $\text{BaSnO}_{2.875}$ получен спектр полупроводника с энергетической щелью (ЭЩ) 0.9 эВ между заполненной «вакансионной» полосой и пустой зоной проводимости (ЗП). Для фаз $\text{BaSn}_{0.875}\text{Sc}_{0.125}\text{O}_3$ и $\text{BaSnO}_3\text{H}_{0.125}$ наблюдается металлический тип спектра. В случае акцепторного легирования Sc уровень Ферми (E_F) пересекает гибридный 3dSc-2pO пик у потолка валентной полосы. Донорное легирование водородом приводит к смещению E_F в ЗП $\text{BaSnO}_3\text{H}_{0.125}$. Для гидратированных твердых растворов $\text{BaSn}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_{3-\delta}\text{H}_y$ ($x = 0.10, 0.25, 0.37$) установлен диэлектрический характер спектра. Тенденция увеличения ЭЩ от 3.1 эВ до 3.8 эВ хорошо описывает экспериментальные данные, полученные из оптических спектров отражения.

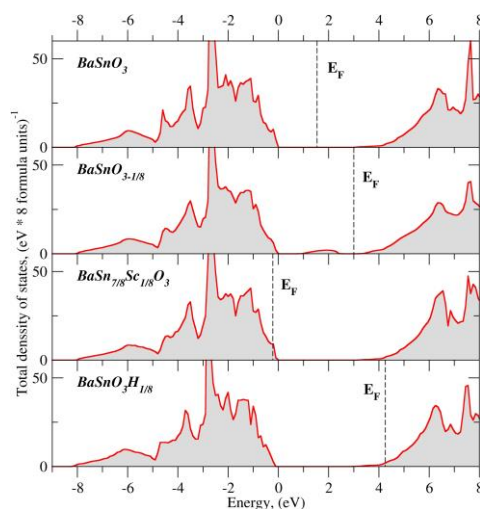


Рис. 1. Полные плотности состояний (серая область) фаз BaSnO_3 , $\text{BaSnO}_{3-\delta}$, $\text{BaSn}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_3$ и BaSnO_3H_y , энергия уровня Ферми (E_F) показана вертикальной штриховой линией.

[1] М. Коротин, Н. Скориков, В. Зайнуллина и др., *Письма в ЖЭТФ*, **2011**, 94, 884; M. Korotin, N. Skorikov, A. Anokhin, *Phys. B.*, **2017**, 526, 14.