На правах рукописи

СТОЛЯРОВА Елена Дмитриевна

СИНТЕЗ КОМПЛЕКСОВ ТРАНС (L,L)-[$Ru(NO)L_2Cl_3$] С N-ДОНОРНЫМИ ГЕТЕРОЦИКЛАМИ (L) И ИХ ФОТОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

1.4.1. Неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Новосибирск – 2025

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН)

Научный руководитель:

доктор химических наук, доцент
Костин Геннадий Александрович

Официальные оппоненты:
доктор химических наук, доцент
Мустафина Асия Рафаэлевна
ФГБУН «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук», главный научный сотрудник

доктор химических наук, доцент
Белоусов Олег Владиславович
ФГБНУ «Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук», ведущий научный сотрудник

Ведущая организация
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, г. Москва

Защита состоится «08» октября 2025 г. в 10:00
на заседании диссертационного совета 24.1.086.01 на базе ИНХ СО РАН
по адресу: просп. Академика Лаврентьева, 3, г. Новосибирск, 630090

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИНХ СО РАН
и на сайте организации по адресу:
http://www.niic.nsc.ru/institute/dissertatsionnyj-sovet/

Автореферат разослан «12» августа 2025 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор химических наук, доцент

А.С. Потапов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

Открытие в конце 20-го века биологической роли оксида азота(II) привело к резкому возрастанию интереса к соединениям, потенциально пригодным в качестве его переносчиков в биологических системах, в том числе к нитрозокомплексам переходных металлов. На рубеже 1990–2000 годов число работ, посвященных этим комплексам, возросло почти на порядок, наибольший интерес при этом связан с нитрозокомплексами рутения и железа. Высокая устойчивость группы $(RuNO)^{3+}$ в химических превращениях и в то же время лабильность связи Ru-NO при облучении позволяет рассматривать эти соединения как потенциальные платформы для контролируемого выделения NO, в том числе для создания препаратов для химиотерапии онкологических заболеваний. Несмотря на то, что пока ни один из комплексов рутения не стал полноценным фармпрепаратом, проведение клинических испытаний на комплексах рутения, по мнению их создателя Э. Алессио, привело к смене парадигмы, в которой соединения платины рассматривались как единственный вариант для создания металлсодержащих препаратов.

Комплексы рутения с N-гетероциклами обладают меньшей токсичностью по сравнению с лекарствами на основе платины, обладают антиметастатической активностью по отношению к различным клеточным линиям. Кроме того, нитрозокомплексы содержат координированную к рутению молекулу монооксида азота, известную в качестве медиатора многих биологических процессов, включая пролиферацию и апоптоз раковых клеток. Локальное изменение концентрации NO в биологических средах может иметь терапевтический эффект при лечении раковых опухолей, а также, сужая и расширяя сосуды, влиять на кровяное давление. Такое изменение можно контролируемо создавать с помощью видимого света: фоточувствительная связь Ru-NO разрушается под облучением и высвобождает NO. Это свойство открывает новые возможности для фотодинамической терапии и позволяет применять препараты в локализованной области тела.

Для изучения нитрозокомплексов с точки зрения биомедицинских приложений необходимо создание большого разнообразия соединений с варьирующимся координационным окружением рутения и структурами самих лигандов. Дизайн комплексов с лигандами, встречающимися в биологических средах, может снизить вероятность и выраженность побочных эффектов, так как не только NO, но и другие фрагменты фоторазлагаемых комплексов могут включаться в метаболизм больного. Поэтому целесообразно исследовать нитрозокомплексы с биомиметическими N-донорными лигандами. Установление связи между составом и структурой новых соединений и их прикладными свойствами позволит направленно создавать возможные прекурсоры для медицинских применений. Кроме того, требуется подбор мето-

дик синтеза, позволяющих получить широкий спектр новых соединений, моделирование эксперимента для исследования отклика полученных веществ на фотовозбуждение и их эффективности в качестве доноров NO.

Степень разработанности темы исследования

При общем взгляде на развитие исследований по тематике диссертации можно выделить две основные области, в которых проявляется интерес к нитрозокомлексам рутения, а именно 1) исследование фотохимических свойств в твердых фазах и растворах, возникающих благодаря наличию фрагмента Ru-NO, 2) исследование биологической активности таких комплексов.

Фотоактивность в твердой фазе, приводящая к образованию связевых изомеров нитрозогруппы на данный момент исследована достаточно системно: достоверно определена природа связевых изомеров, сделаны обоснованные выводы относительно механизмов изомеризации Ru-NO при облучении, получены качественные закономерности, позволяющие предсказывать термическую стабильность, заселённости и спектральные особенности связевых изомеров Ru-NO. В растворах, несмотря на достаточно интенсивное исследование процессов фотолиза нитрозокомплексов рутения, к настоящему времени систематических закономерностей выделить не удается. Достаточно детально изучается, как правило, только первая стадия фотолиза, связанная с отрывом NO. При этом оценки квантового выхода чаще всего основываются на ряде приближений, зависящих от методологии, принятой в конкретной научной группе, что затрудняет сопоставление результатов. Относительно микроскопического механизма первой стадии фотолиза на данный момент существует несколько гипотез, а вторичные процессы фотолиза практически не изучены и на макроуровне. По данным Scopus за последние 10 лет насчитывается 31 исследование, однако систематических данных о факторах, влияющих на квантовые выходы этих процессов (кроме очевидного влияния pH раствора) выделить не удается.

Среди биологических исследований, обычно касающихся цитотоксичности комплексов по отношению к раковым клеточным линиям, особенно выделяются клинические испытания (к сожалению, завершенные на второй стадии), проведенные для комплексов рутения с индазолом и имидазолом, что дополнительно подхлестнуло интерес к созданию новых комплексов рутения, в том числе, сочетающих в одном веществе молекулу монооксида азота и N-донорные гетероциклы. К моменту написания данной диссертационной работы база CCDC (Cambridge Crystallographic Data Centre) содержит более 700 структур, содержащих одновременно фрагмент Ru-NO и координированный к рутению атом азота в составе органической молекулы. Показано, что степень проникновения таких комплексов в клетку зависит от их липофильности, а следовательно, и лигандного окружения рутения.

Итого, комплексы рутения обладают рядом перспективных свойств в разных технологичных сферах, охватывая фундаментальную химию координационных соединений, медицину и материаловедение, однако исследования в этой области все еще находятся на стадии накопления информации о соединениях, методах их изучения и подходах к исследованию биологических и физико-химических свойств.

Целью настоящей работы является синтез ряда новых комплексов нитрозорутения вида $[RuNOL_2Cl_3]$ с N-донорными гетероциклами и исследование их фотохимических и цитотоксических свойств.

Для достижения данной цели были сформулированы следующие задачи:

- Разработка методики синтеза комплексов с N-донорными гетероциклическими лигандами
- Исследование превращений, протекающих в ходе синтеза методом ЯМР
- Характеризация полученных комплексов методами ИК-спектроскопии, элементного, рентгеноструктурного и рентгенофазового анализа
- Изучение поведения полученных веществ при облучении видимым светом в растворе методами УФ-вид и ИК-спектроскопии
- Проведение квантово-химических расчетов для моделирования молекулярных переходов, происходящих при облучении
- Исследование цитотоксичности комплексов по отношению к различным клеточным линиям в отсутствие облучения и при облучении

Научная новизна работы состоит в разработке методики синтеза, получении и характеризации физико-химическими методами новых комплексов нитрозорутения с N-донорными лигандами. Впервые получено и охарактеризовано полным набором физико-химических методов, включая РСА, одиннадцать нитрозокомплексов рутения. Предложен и обоснован механизм образования комплексных соединений в ходе синтеза. Для двух полученных нитрозокомплексов зарегистрированы метастабильные состояния (MS1), проведена оценка их термической стабильности. На примере шести полученных нирозокомплексов выполнены расчеты квантового выхода реакции фотолиза с использованием различных математических моделей и комбинаций двух инструментальных методов – ИК- и УФ-вид спектроскопии. Проведено сравнение результатов расчетов между собой, обосновано предпочтительное использование комплексного метода определения квантового выхода, ранее не использовавшегося для оценки квантовых выходов фотолиза нитрозорутениевых комплексов. Шесть полученных в работе комплексов исследованы по отношению к раковым клеточным линиям, активность двух комплексов исследована в присутствии и отсутствии облучения синим светом.

Теоретическая и практическая значимость работы

Практическая значимость работы заключается в разработке метода синтеза нитрозокомплексов рутения с N-донорными гетероциклами из исходного $K_2[RuNOCl_5]$, установлении механизма протекающей реакции, обосновании влияния противоиона $[RuNOCl_5]^{2-}$ на качественный состав синтетической смеси; демонстрации влияния выбора метода расчета квантового выхода реакции фотолиза на итоговые числовые значения и описании метода, позволяющего наиболее точно рассчитывать квантовый выход в изучаемых системах. Теоретическая значимость работы заключается в данных о строении комплексов и их спектральных характеристиках; сведениях о строении комплексов, их энергетических уровнях и спектрах, полученных с использованием квантовохимических расчетов; найденных закономерностях влияния строения N-донорного лиганда в составе комплексов на квантовые выходы в реакциях фотолиза.

Методология и методы диссертационного исследования включают:

- синтез и характеризацию нитрозокомплексов рутения физико-химическими методами (элементный анализ, ИК-спектроскопия, РФА, РСА);
- исследование реакционных смесей комплексов методами ЯМР спектроскопии для описания их состава и протекающих процессов;
- исследование спектроскопических характеристик растворов комплексов методами ИК-, УФ-вид спектроскопии без облучения и в процессе фотолиза;
- проведение DFT-расчетов для получения теоретических сведений о строении комплексов, их энергетических уровнях и спектрах, сопоставление расчетов с экспериментальными данными;
- исследование цитотоксичности комплексов по отношению к раковым клеточным линиям методом высококонцентрационного анализа.

Положения, выносимые на защиту:

- разработанная методика синтеза нитрозокомплексов рутения с N-донорными лигандами;
- механизм образования продуктов синтеза;
- структурные и спектральные данные полученных комплексов;
- рассчитанные квантовые выходы соединений в реакциях фотолиза, полученные с использованием данных ИК- и УФ-вид спектроскопии;
- данные по фотохимическим и биологическим свойствам полученных комплексов.

Личный вклад автора

Весь объём исследований по разработке методик синтеза полученных нитрозокомплексов рутения с N-донорными лигандами, выращиванию кристаллов, пригодных для рентгеноструктурного анализа, получению и рас-

шифровке данных ИК-спектроскопии в твердой фазе, установлению механизма реакций с помощью ЯМР спектроскопии, исследованию фотохимической активности в растворах методом ИК- и УФ-вид спектроскопии, обработке полученных данных (ИКС, РСА, РФА, ЯМР) и проведении и интерпретации DFT-расчетов выполнен автором. Планирование экспериментов, обсуждение и обобщение результатов, подготовка публикаций проводилась автором совместно с научным руководителем.

Апробация результатов

Основные результаты работы были представлены и обсуждались на следующих конференциях:

43th International Conference on Coordination Chemistry – 2018 (Сендай, Япония); 68th Conference of Japan Society of Coordination Chemistry – 2018 (Сендай, Япония); International Conference on Coordination and Bioinorganic Chemistry - 2019 (Смоленице, Словакия); XXII Международная Черняевская конференция по химии – 2019 (Москва); XXVIII Международная Чугаевская конференция по координационной химии – 2021 (Туапсе).

Публикации

По теме диссертационной работы опубликовано 6 статей в международных журналах, которые входят в перечень индексируемых в международной системе научного цитирования Web of Science. В материалах всероссийских и зарубежных конференций опубликованы тезисы 5 докладов.

Степень достоверности результатов

Достоверность представленных результатов основывается на высоком методическом уровне проведения работы, согласованности экспериментальных данных, полученных с помощью разных физико-химических методов, а также их согласованности с данными других исследований. О признании информативности и значимости основных результатов работы мировым научным сообществом также говорит их публикация в рецензируемых международных журналах и высокая оценка на российских и международных конференциях.

Соответствие специальности 1.4.1. Неорганическая химия

Диссертационная работа соответствует п. 7. «Процессы комплексообразования и реакционная способность координационных соединений, Реакции координированных лигандов» паспорта специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

Структура и объем работы

Диссертация изложена на 139 страницах, содержит 68 рисунков и 15 таблиц. Работа состоит из введения, обзора литературы (гл. 1), экспериментальной части (гл. 2), результатов и их обсуждения (гл. 3), заключения, выводов и списка цитируемой литературы (162 наименования).

Диссертационная работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте неорганической химии им. А. В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН) в соответствии с госзаданием ИНХ СО РАН «Раздел фундаментальных и поисковых исследований: 1.4.1.1. Природа химической связи, реакционной способности, механизмов реакций, физико-химических свойств веществ», тема «Неорганические соединения, наночастицы и материалы на основе благородных и редких металлов: механизмы реакций, получение, физико-химические свойства» (FWUZ-2021-0002). Отдельные разделы работы были частично поддержаны грантами РФФИ 20-43-543002 «Дизайн и исследование молекулярных светоиндуцируемых генераторов оксида азота (II) на основе нитрозокомплексов рутения для применения в фотодинамической терапии», РФФИ 20-33-70262 «Нитрозил-содержащие комплексные линкеры для дизайна металл-органических каркасов с регулируемой фотогенерацией монооксида азота» и РНФ-ANR 22-43-09001: «Структурная динамика фотопереключаемых твердых фаз».

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во ***введении*** обоснована актуальность темы, поставлена цель и определены задачи исследования, сформулированы научная новизна, практическая и теоретическая значимость работы и положения, выносимые на защиту.

В ***первой главе*** диссертации представлен обзор литературы, посвященный нитрозокомплексам рутения и различным аспектам химии этих соединений: синтетическим подходам, структурным особенностям, фотохимическим свойствам и возможным областям применения этих веществ.

Обзор начинается с исторического экскурса, упоминая одни из первых известных нитрозокомплексов, таких как соль Жоли, и переходит к современному состоянию исследований по данной теме. В обзоре дана характеристика фрагмента Ru-NO, его электронного строения и способности к различным превращениям в зависимости от условий среды, например, переходу между нитрозо- и нитроформами. Значительная часть обзора посвящена методам синтеза нитрозокомплексов рутения. Описаны различные подходы, включая использование трихлорида рутения, нитрозильных прекурсоров, а также превращение нитрокомплексов в нитрозоформу. Подробно разобраны примеры синтеза конкретных соединений, влияние условий реакции (pH, растворители, температура) и способы выделения целевых продуктов. Исходя из данной части обзора можно заключить, что получение описываемых в данной работе соединений наиболее целесообразно с использованием $K_2[RuNOCl_5]$ в качестве источника рутения.

Далее рассмотрены структурные особенности нитрозокомплексов. Приводятся данные о длинах связей Ru-NO, углах Ru-N-O, влиянии транслигандов на геометрию комплекса.

Следующий раздел обзора посвящен фотохимическим свойствам нитрозокомплексов. Описывается связевая изомерия в твердой фазе (переходы между Ru-N-O, Ru-O-N и η^2-координацией), механизмы фотолиза и высвобождения NO под действием света в растворах. Также приведены данные о квантовых выходах фотолиза для различных комплексов, способы их расчета и критический анализ используемых в литературе методик расчета квантового выхода. В данной части обзора подчеркивается несовершенство используемых в литературе методик расчета квантового выхода и описывается более точный метод измерения этого параметра с одновременным использованием ИК- и УФ-вид спектроскопии, ранее примененный на комплексах родия.

В заключительной части литературного обзора рассмотрены потенциальные применения нитрозокомплексов рутения. Основной акцент сделан на медицинских приложениях, таких как фотодинамическая терапия рака, требующая не только исследований биологической активности комплексов, но и их активности под действием облучения видимым светом.

Обзор заканчивается выводом о необходимости отработки методик синтеза и получения новых комплексов нитрозорутения с N-донорными лигандами, изучения их фотохимических и биологических свойств.

Во ***второй главе*** приведен перечень применяемых в работе оборудования и реактивов, изложены методы получения и характеризации новых комплексов нитрозорутения.

Третья глава посвящена полученным результатам и их обсуждению. Глава разделена на шесть частей. В первой части обсуждаются превращения исходного $[RuNOCl_5]^{2-}$ в синтетических смесях, во второй части – структурные параметры всех полученных в работе соединений. Третья часть посвящена ИК-спектроскопии стабильных и метастабильных состояний полученных комплексов, четвертая – изучению фотолиза комплексов в растворах, пятая – результатам квантово-химических расчетов структурных и спектральных параметров, в шестой части обсуждаются результаты биологических исследований на раковых клеточных линиях.

Синтез и характеризация комплексов *транс (L,L)*-$[RuNOL_2Cl_3]$

Общая схема синтезов, представленных в работе, выглядит следующим образом: $K_2[RuNOCl_5]$ (0,6 ммоль) смешивали с N-донорным лигандом (L) (1,8 ммоль) в 6 мл диметилформамида (ДМФА), и доводили до кипения при постоянном перемешивании. Из раствора отфильтровывали KCl, раствор упаривали. Сухой остаток растворяли в ацетонитриле или хлористом метилене, целевой продукт осаждали из раствора диэтиловым эфиром и отфильтровывали, промывая водой и эфиром. Кристаллы продуктов, пригодные для

РСА, получали медленной диффузией диэтилового эфира в растворы комплексов в ацетонитриле. По этой методике получено 8 нитрозокомплексов рутения вида *транс*-[$RuNOL_2Cl_3$] где L – метиловый и этиловый эфиры никотиновой и изоникотиновой кислоты (NicMe, NicEt, InicMe, InicEt), 3- и 4-цианопиридин (3CNPy, 4CNPy), имидазол (Im), индазол (Hind). Выходы синтезов составляют более 60% (кроме синтеза с имидазолом – 25%). Для всех перечисленных выше комплексов и еще двух комплексов *транс*-[$RuNOL_2Cl_3$] с никотинамидом и изоникотинамидом, синтезированных по схожей методике, проведена полная характеризация методами РСА, РФА, ЭА, ИК- и УФ-вид спектроскопии. В некоторых случаях, из остатков синтетических смесей после отфильтровывания продукта или из промывных смесей или удалось получить кристаллы побочных продуктов *мер*-[$(Ru(NO)L(DMF)Cl_3$] (L=3CNPy, InicMe), *цис*-K[$RuNO(NicEt)Cl_4$]·0,5CH_3CN.

Изучение механизма превращений в ходе синтеза

Формальный механизм реакции замещения был изучен с помощью ЯМР (^{15}N, ^{1}H). Отнесение сигналов в ^{15}N-ЯМР спектрах проводилось на основании известных закономерностей для нитрозокомплексов, стехиометрия форм определялась по совокупности данных ^{15}N и ^{1}H-ЯМР (положение и интенсивности сигналов, временные зависимости изменений в спектрах), для дополнительной характеризации форм были использованы двумерные ^{15}N-^{1}H спектры. Установлено, что замещение хлоридных лигандов на N-гетероциклы в растворах комплекса $Cat_2[RuNOCl_5]$ ($Cat^+ = K^+$, TBA^+ - тетрабутиламмоний) в ДМФА происходит по механизму с участием растворителя. Замещение начинается с координации ДМФА в транс-положение к нитрозильной группе, с образованием *транс-(NO,DMF)*-[$RuNO(DMF)Cl_4$]$^-$ в качестве ключевого интермедиата **(Int)** на первом этапе. Нагревание смеси $(TBA)_2[RuNOCl_5]$ в ДМФА при 80°C приводит к появлению в ^{15}N-ЯМР спектре единственного дополнительного сигнала нитрозогруппы на 361,3 м. д.

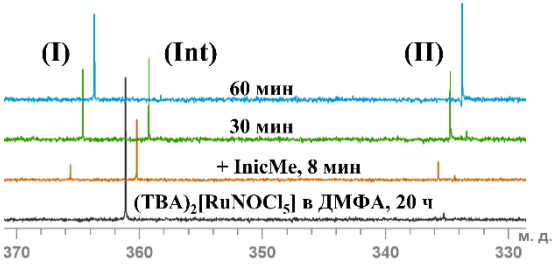

Рисунок 1. Эволюция ^{15}N-ЯМР спектров *транс*-[$Ru^{15}NO(DMF)Cl_4$]$^-$ **(Int)** при нагревании с метилизоникотинатом в ДМФА-d_7, T=80 °C

(Рисунок 1). Существенный сдвиг положения сигнала NO при координации обусловлен тем, что процесс замещения проходит в транс-положение к нит-

розогруппе. В литературе описано, что положение сигнала координированной к рутению нитрозогруппы в спектрах ^{15}N-ЯМР наиболее чувствительно к замене именно транс-партнераПосле добавления лиганда в ЯМР спектрах появляются еще два сигнала на 366,6 м. д. **(I)** и 336,7 м. д. **(II)**. Обмен ДМФА на метилизоникотинат (L) приводит к образованию смеси *цис/транс-(NO,L)*-$[RuNOLCl_4]^-$, причем цис-изомер **(II)** образуется быстрее, но постепенно превращается в термодинамически более стабильный транс-изомер **(I)**. Однако не зависимо от температуры и времени протекания, реакция $(TBA)_2[RuNOCl_5]$ с метилизоникотинатом в ДМФА не приводит к образованию целевого продукта *транс-(L,L)*-$[RuNOL_2Cl_3]$ – сигнал на 337,8 м. д., полученный для этого комплекса в индивидуальном виде, не появляется в спектрах описанной выше реакционной смеси, в том числе при повышении температуры нагревания до 140°C.

Природа противоиона $[RuNOCl_5]^{2-}$ (K^+ или TBA^+) существенно влияет на протекание реакции. Осаждение KCl смещает равновесие в сторону образования *транс-(L, L)*-$[RuNOL_2Cl_3]$ (выход 60%), тогда как растворимый TBACl подавляет дальнейшее замещение даже при 6–7-кратном избытке L. Температура (80–140°C) не влияет на состав реакционной смеси в случае $(TBA)_2[RuNOCl_5]$, однако проведение синтеза при 140°C предпочтительнее из-за значительного сокращения времени достижения равновесия.

Промежуточным соединением при замещении второго хлорид-иона на лиганд L является комплекс *транс-(NO,DMF)*-$[RuNO(DMF)LCl_3]$ **(III)**, который доминирует (>90%) после кратковременного нагревания смеси *цис/транс-(NO,L)*-$[RuNOLCl_4]^-$ **(I–II)** с 2 эквивалентами $AgNO_3$ (Рисунок 2).

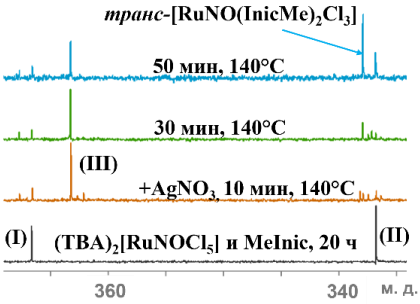

Рисунок 2. ^{15}N-ЯМР спектры $(TBA)_2[RuNOCl_5]$ и метилизоникотината, нагретых в ДМФА-d_7 с последующим добавлением $AgNO_3$ и нагреванием

Дальнейший нагрев приводит к такому же равновесному распределению продуктов, как и для синтетических смесей с $K_2[RuNOCl_5]$, 60% рутения представлено в форме *транс-(L,L)*-$[RuNOL_2Cl_3]$. По данным ЯМР-спектроскопии, все промежуточные соединения **(Int, I, II, III)** присутствуют в конечных равновесных растворах, полученных при нагревании $K_2[RuNOCl_5]$

с метилизоникотинатом. Общий механизм превращений комплексной частицы $[RuNOCl_5]^{2-}$ показан на рисунке 3.

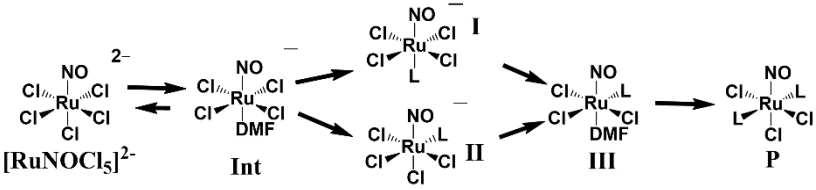

Рисунок 3. Механизм превращений $[RuNOCl_5]^{2-}$ в ходе синтеза

В ходе некоторых синтезов, представленных в работе, были выделены монокристаллы интермедиатов вида **(II)** (L – этилникотинат) и **(III)** (L – метилизоникотинат, 3-цианопиридин), их структуры, предложенные на основе данных ЯМР, подтверждены методами рентгеноструктурного анализа (Рисунок 4).

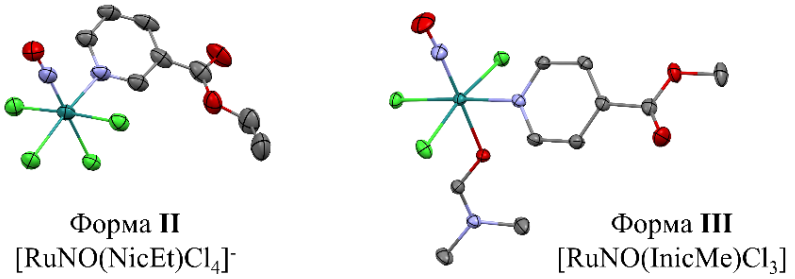

Рисунок 4. Строение интермедиатов синтеза вида **(II)** и **(III)**

Щелочной гидролиз *транс*-[RuNO(InicEt)$_2$Cl$_3$]

Полученные комплексы с производными никотиновой и изоникотиновой кислоты обладают потенциальной ценностью в качестве прекурсоров для получения металл-органических координационных полимеров (МОКП). Так, проведение щелочного гидролиза *транс*-$[RuNO(InicEt)_2Cl_3]$ позволило получить $[RuNO(H_2O)_2(InicH)_2(OH)]\cdot H_2O$, в котором две молекулы изоникотиновой кислоты координированы в транс-положение друг к другу (Рисунок 5). Этот комплекс обладает возможностью связываться с другим металлом через карбоксильные группы N-донорного лиганда. Добавление к гидролизованному комплексу ацетата цинка с последующим насыщением раствора парами уксусной кислоты привело к получению кристаллов МОКП $\{Zn[RuNO(H_2O)(Inic)_2(OH)_2]_2\}$, в котором изоникотинатные лиганды связывают Н-образные кластеры связью цинк-карбоксил в полимерной цепи.

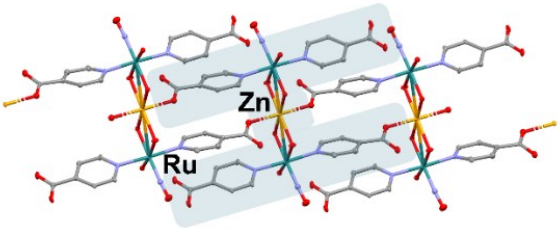

Рисунок 5. Строение МОКП, полученного на основе гидролизованного $[RuNO(InicEt)_2Cl_3]$

Исследование метастабильных состояний MS1 для комплексов $\{Zn[RuNO(H_2O)(Inic)_2(OH)_2]_2\}$ и $[RuNO(H_2O)_2(Inic)_2(OH)]\cdot H_2O$

Фотоиндуцированная связевая изомерия проявляется в изменении линейной координации монооксида азота к рутению Ru-N-O (GS – ground state) на Ru-O-N (MS1 – metastable state 1). Индуцировать изонитрозильную конфигурацию с линейным фрагментом Ru–O–N, можно путем облучения в синем спектральном диапазоне. Такая конфигурация называется метастабильной поскольку обладает большим временем жизни только при пониженных температурах. Для $[RuNO(H_2O)_2(Inic)_2(OH)]\cdot H_2O$ **(Ru)** и $\{Zn[RuNO(H_2O)(Inic)_2(OH)_2]_2\}$ **($ZnRu_2$)** проводилось исследование метастабильного состояния MS1. ИК-образцы облучали в криостате при 80 К светодиодом 443 нм 100 мВт . В ИК-спектрах характерные полосы поглощения 1865 и 1873 $см^{-1}$ относятся к колебаниям ν(NO) для соединений **(Ru)** и **($ZnRu_2$)** соответственно. Известные фотоиндуцированные метастабильные состояния с координированной кислородом нитрозильной группой имеют в ИК-спектрах полосу валентных колебаний ν(ON), смещенную на 120–150 $см^{-1}$ от исходного поглощения ν(NO). В ИК-спектрах изученных соединений **(Ru)** и **($ZnRu_2$)** в обоих случаях появилась новая полоса при 1720 $см^{-1}$. Дальнейшее нагревание облученных образцов приводит к понижению интенсивности этой полосы вплоть до полного ее исчезновения при температурах выше 250 К (Рисунок 6). Обработка кинетических кривых обратного превращения MS1→GS позволяет определить T_d (температуру, при которой константа скорости превращения MS1→GS равна 10^{-3} $с^{-1}$), равную 170 и 200 К для соединений **(Ru)** и **($ZnRu_2$)** соответственно. Большое различие в 30 К в температуре распада можно объяснить дополнительной координацией гидроксилов с атомом цинка в **($ZnRu_2$)**.

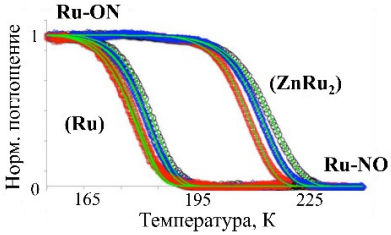

Рисунок 6. Изменение нормированного поглощения изонитрозила Ru-ON при нагревании облученных образцов **(Ru)** и **($ZnRu_2$)**.

DFT-расчеты структур, молекулярных орбиталей и УФ-вид спектров

Геометрические параметры оптимизированных структур комплексов *транс*-[$RuNOL_2Cl_3$] достаточно хорошо согласуются с экспериментальными. Наибольшие отклонения (L = NicMe, Im) наблюдаются в тех случаях, когда экспериментально определенная структура по данным РСА является симметрично разупорядоченной. Во всех изученных комплексах [$RuNOL_2Cl_3$] две нижние свободные молекулярные орбитали (НСМО) имеют тот же характер, что и в используемом в качестве прекурсора комплексном анионе $[RuNOCl_5]^{2-}$, обусловленный взаимодействием d-орбиталей рутения с разрыхляющими π*-орбиталями нитрозильной группы. Разрыхляющие π*-орбитали координированных производных пиридина, расположены выше по энергии, как НСМО+2 и НСМО+3. Верхняя занятая молекулярная орбиталь (ВЗМО) построена из d_{xy}-орбитали рутения и p_y-пар цис-координированных хлоро-лигандов (Рисунок 7). Занятая молекулярная орбиталь с более низкой энергией ВЗМО-1 представляет собой комбинацию неподеленных пар атомов хлора и d-орбиталей рутения с небольшим вкладом нитрозильной группы (то же для ВЗМО-2 с дополнительным вкладом π-орбиталей ароматических циклов). Расчеты показывают, что необходимый для успешного фотолиза перенос электронной плотности на π*-орбитали NO является низкоэнергетическим и может происходить при облучении синим светом.

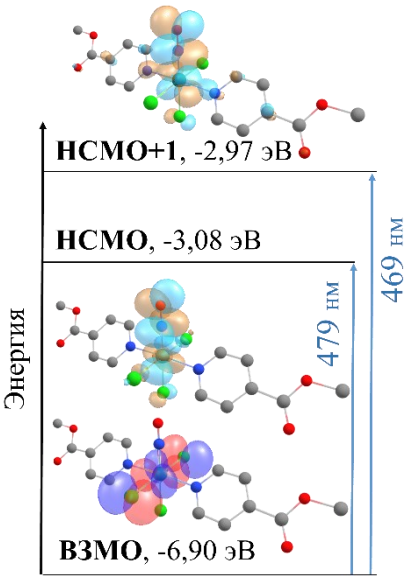

Рисунок 7. Схема низкоэнергетических переходов *транс*-[$RuNO(InicMe)_2Cl_3$]

В ходе исследований фотохимических превращений комплексов *транс*-[$RuNOL_2Cl_3$] в этой работе нас также интересовал общий вид УФ-вид спектров продуктов реакции фотолиза. Эти данные полезны для выбора излучения, по возможности лежащего за пределами областей интенсивного поглощения продуктов реакции. Для предсказания спектров были геометрически оптимизированы молекулы вида *транс*-[$Ru(CH_3CN)L_2Cl_3$] (L – 4-цианопиридин, метилизоникотинат) с молекулой ацетонитрила, используе-

мого в реакциях фотолиза в качестве растворителя, координированного азотом цианогруппы к атому рутения вместо NO. Предполагается, что основными продуктами реакции после отрыва нитрозогруппы под воздействием облучения будут именно комплексы, в которых вакантное место в координационной сфере займет растворитель. Для оптимизированных структур проведены расчеты УФ-вид спектров (Рисунок 8). Сравнение спектров позволяет сузить диапазон поиска подходящей энергии возбуждения. Свет с длиной волны 420–440 нм интенсивно поглощается комплексами $[Ru(CH_3CN)L_2Cl_3]$.

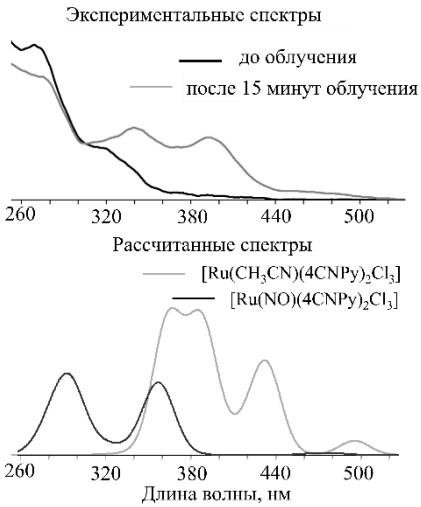

Рисунок 8. Сравнение экспериментальных и рассчитанных УФ-вид спектров на примере комплекса *транс*-$[RuNO(4CNPy)_2Cl_3]$ и продукта фотолиза в CH_3CN

Сдвиг полос поглощения комплексов $[Ru(CH_3CN)L_2Cl_3]$ с производными изоникотиновой кислоты в область больших длин волн и увеличение количества полос поглощения комплексов являются следствием общего снижения энергии наблюдаемых переходов (из области 260–380 нм в область 340–520 нм) и увеличении количества переходов с большой силой осциллятора. Замена частицы NO• на ацетонитрил меняет магнитные свойства комплекса, делая его парамагнитным. Эти изменения приводят к понижению энергии НСМО и повышению энергии ВЗМО и ВЗМО+1 *транс*-$[Ru(CH_3CN)(InicMe)_2Cl_3]$ относительно соответствующих орбиталей *транс*-$[RuNO(InicMe)_2Cl_3]$, сдвигая соответствующие переходы в более длинноволновую область.

Верхняя часть рисунка 8 иллюстрирует общий вид спектров, полученных в ходе эксперимента с облучением образцов комплексов в ацетонитриле. Облучение приводит к появлению двух интенсивных перекрывающихся полос поглощения в области 300–370 нм и 370–440 нм и небольшому увеличению поглощения в области 440–500 нм. Полоса на 300–370 нм соответствует двум полосам предсказанным DFT-расчетом в области 340–410 нм, сдвинутым в более длинноволновую область и неразрешенным. Изобестическая точка на экспериментальном графике находится на 304 нм, против 345 нм для соответствующей рассчитанной точки. Расчётные данные хорошо согласуются с

экспериментальными в отношении количества полос поглощения, их общего расположения и интенсивности, однако предсказанные спектры сдвинуты относительно экспериментальных приблизительно на 40 нм в более длинноволновую область.

Фотохимические свойства в растворах

Фотохимическое разложение нитрозокомплексов в растворе под действием видимого света происходит по реакции:

$$[Ru^{II}(L)_5(NO^+)]^{n+} + Solvent \rightarrow [Ru^{III}(L)_5(Solvent)]^{n+} + NO^{\cdot}$$

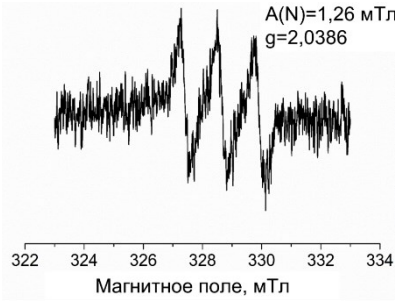

Рисунок 9. ЭПР спектр раствора $[RuNO(Im)_2Cl_3]$ после облучения светом 450 нм

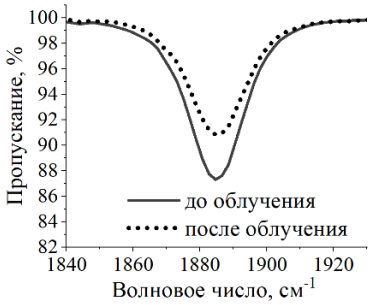

Рисунок 10. Убывание полосы ν(NO) в ИК-спектрах раствора *транс*-$[RuNO(4CNPy)_2Cl_3]$ при облучении

При этом в ЭПР спектрах, записанных в присутствии спиновой ловушки диэтилдитиокарбамата железа(II), появляется характерный триплетный сигнал $[Fe^{II}(NO)(DETC)_2]$ (Рисунок 9), а в ИК-спектре раствора комплекса убывает полоса поглощения валентных колебаний ν(NO) (Рисунок 10).

Процесс фотолиза комплексов при облучении светом с длиной волны 450 нм сопровождается изменением УФ-вид спектров, заключающимся в появлении двух сильных полос поглощения в области 300–430 нм и относительно небольшом увеличении поглощения на 420-500 нм (Рисунок 11).

Соединения, обладающие достаточной растворимостью в ацетонитриле ($5 \cdot 10^{-3}$ М) использовали в серии экспериментов по определению квантового выхода реакции фотолиза при облучении светом с длиной волны 450 нм в проточной системе с одновременной регистрацией последовательных ИК- и УФ-вид спектров.

Оценка способности комплексов к контролируемому распаду при облучении основана на сравнении квантовых выходов реакции фотолиза для каждого исследуемого вещества. Для расчета квантового выхода φ необходимо вычислить отношение количества вещества комплекса, подвергшегося фотолизу ($\Delta C_{\text{реагента}} \cdot V_{\text{раствора}}$) к количеству квантов света I_a, поглощен-

ных реагирующим веществом за время t ($I_a = I_0 \int_0^t \frac{D_{act}^i}{D_{act}}(1 - 10^{-D_{act}})dt$, где I_0 – интенсивность источника света, Э/сек, D_{act} – общее поглощение раствора на активирующей длине волны 450 нм, D_{act}^i – поглощение реагента на 450 нм). Значение D_{act}^i нельзя выразить, используя только данные УФ-вид спектроскопии, поскольку в случае изучаемых комплексов невозможно измерение коэффициента молярного поглощения продуктов реакции фотолиза, которые не удается выделить в индивидуальном виде. Поэтому D_{act}^i выражали через концентрацию оставшегося в системе реагента, которую можно узнать из интегрального убывания полосы поглощения ν(NO) в ИК-спектрах растворов (Рисунок 10). Эти же данные ИК-спектроскопии использовались для расчета изменения концентрации $\Delta C_{\text{реагента}}$, упомянутого выше. Уравнение для I_a принимает вид $I_a = I_0 \int_0^t \frac{C_{\text{реагента}} \cdot \varepsilon_{act} \cdot l}{D_{act}}(1 - 10^{-D_{act}})dt$ (ε_{act} - коэффициент молярного поглощения реагента на 450 нм). Здесь $C_{\text{реагента}}$ (текущая концентрация исходного комплекса) и D_{act} зависят от времени, и для построения каждой точки зависимости I_a от t использовались новые экспериментальные значения отношения интегрального поглощения полосы ν(NO) в ИК-спектре к начальному поглощению (для расчета $C_{\text{реагента}}$) и значение поглощения D_{act} в УФ-вид спектре. После построения графика (Рисунок 12), зависимость аппроксимировали экспоненциальной кривой и вычисляли интегральное количество поглощенного света за время эксперимента; квантовый выход в каждой точке, нане-

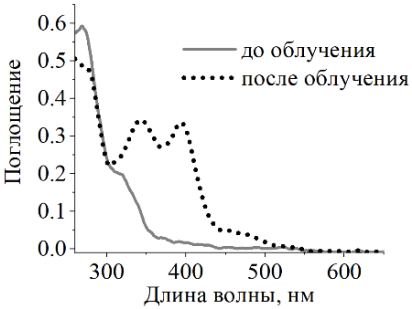

Рисунок 11. Изменение УФ-вид спектра раствора $[RuNO(4CNPy)_2Cl_3]$ при облучении

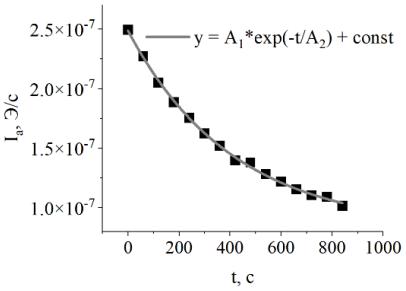

Рисунок 12. Зависимость I_a поглощенного *транс*-$[RuNO(4CNPy)_2Cl_3]$ от времени t

сенной на график, получали по уравнению $\varphi = \frac{\Delta C_{\text{продукта}} \cdot V}{I_a \cdot t}$. По результатам расчетов из таблицы 1, наибольшим влиянием на квантовый выход фотолиза соединений *транс*-[$RuNOL_2Cl_3$] в ацетонитриле обладает положение заместителя в пиридиновом кольце – все комплексы с производными никотиновой кислоты (включая 3-цианопиридин) обладают большими квантовыми выходами, чем комплексы с изоникотиновыми производными.

Таблица 1. Квантовые выходы комплексов *транс*-[$RuNOL_2Cl_3$]

L	**NicMe**	**NicEt**	**3CNPy**	**InicEt**	**4CNPy**	**InicMe**
φ, %	9,16 ±0,203	8,62 ±0,129	7,34 ±0,216	5,07 ±0,098	4,81 ±0,194	4,27 ±0,169
d(**Ru-NO**),**Å**	1,804(5)	1,746(1)	1,748(4)	1,818(4)	1,787(3)	1,747(5)

При этом зависимость от вида заместителя не прослеживается, среди этих двух групп комплексы с метиловым эфиром, этиловым эфиром и цианогруппой в качестве заместителя в пиридиновом кольце распределены различно. Во вторую очередь комплексы ранжируются по расстоянию Ru-NO, квантовые выходы увеличиваются с возрастанием этого расстояния внутри двух рядов комплексов с никотинатными и изоникотинатными производными. Эта зависимость была ожидаемой, поскольку квантовый выход реакции должен зависеть от легкости разрыва связи Ru-N, о которой можно судить по расстоянию между этими двумя атомами.

Биологические свойства

Для изучения влияния N-донорного лиганда на биологические свойства веществ исследовали влияние комплексов *транс*-[$Ru(NO)(NicMe)_2Cl_3$] **(1)** *транс*-[$Ru(NO)(NicMe)_2Cl_3$] **(2)** *транс*-[$Ru(NO)(InicMe)_2Cl_3$] **(3)** и *транс*-[$Ru(NO)(InicEt)_2Cl_3$] **(4)**, растворенных в ДМСО, на жизнеспособность модельных раковых клеток Hep2 (рак гортани человека) и HepG2 (гепатоцеллюлярная карцинома человека) методом высококонцентрационного анализа. Значения IC_{50} (концентрации, необходимой для уменьшения количества живых клеток на 50%) рассчитывали по кривым, нанесенным на график зависимости выживаемости клеток (%) в зависимости от концентрации комплекса (мкМ). Полученные в данной работе комплексы проявляют цитотоксическую активность против клеточных линий Hep2 и HepG2 в диапазоне концентраций 1–50 мкМ (Таблица 2). Наибольшая цитотоксичность наблюдалась для комплексов с изоникотинатами (IC_{50}=1,8±0,3 мкМ – этиловый эфир и IC_{50}=2,5±0,6 мкМ – метиловый эфир) на клетках Hep2; соединения более цитотоксичны по сравнению с противоопухолевыми препаратами цисплатином и карбоплатином со значениями IC_{50}=9,2±0,5 и 16,8±0,2 мкМ, соответственно. Стоит отметить, что токсичность увеличивается при переходе от комплексов с никотиновой кислотой к комплексам с изоникотиновой кислотой.

Таблица 2. Значения IC_{50} соединений против клеточных линий Hep2 и HepG2.

Комплекс	IC_{50} (μM), экспериментальные данные	
	Hep2	HepG2
$[RuNO(NicMe)_2Cl_3]$	7,1 ± 1,3	12,8 ± 0,3
$[RuNO(NicEt)_2Cl_3]$	17,8 ± 0,8	13,2 ± 2,5
$[RuNO(InicMe)_2Cl_3]$	2,5 ± 0,6	3,6 ± 0,3
$[RuNO(InicEt)_2Cl_3]$	1,8 ± 0,3	2,9 ± 0,2
Карбоплатин	16,8 ± 0,2	32,2 ± 2,1
Цисплатин	9,2 ± 0,5	33,0 ± 5,4
транс-$[Ru(NO)Py_2Cl_3]$	22,7 ± 4,9	11,7 ± 0,5

Для исследования цитотоксического эффекта комплексов **(1)**, **(2)**, и **(7)** *транс*-$[RuNO(Im)_2Cl_3]$ и **(8)** *транс*-$[RuNO(Hind)_2Cl_3]$ и на клеточную линию аденокарциномы молочной железы человека (MCF-7) был также проведен высококонцентрационный анализ. Клетки культивировали в присутствии различных концентраций комплексов, растворенных в ДМСО, в течение 48 ч. В исследуемом диапазоне концентраций только комплекс с индазолом является цитотоксичным со значением IC_{50} 3,1 ± 0,6 мкМ (Рисунок 13) и вызывает гибель клеток на уровне 26% при 5 мкМ, при этом процент апоптотических клеток довольно высок (50%). Активность комплекса с индазолом на порядок выше активности цисплатина против клеточной линии MCF-7 (IC_{50} = 33,7 ± 1,8 мкМ). Интересно, что для широко известных *транс*-(ImH)$[RuCl_4(DMSO\text{-}S)(Im)]$ (NAMI-A) и *транс*-(IndH)$[RuCl_4(Ind)_2]$ (KP1019) аналогичный эффект наблюдается in vitro: как правило, NAMI-A на основе имидазола проявляет незначительную цитотоксичность, тогда как KP1019 на основе индазола является умеренно цитотоксичным. С этой точки зрения, *транс*-$[RuNO(Hind)_2Cl_3]$ и $[RuNO(Im)_2Cl_3]$ рассматриваются как нитрозильные аналоги KP1019 и NAMI-A соответственно. Поскольку эти соединения высвобождают NO после воздействия света с длиной волны 450 нм, фотоиндуцированная цитоток-

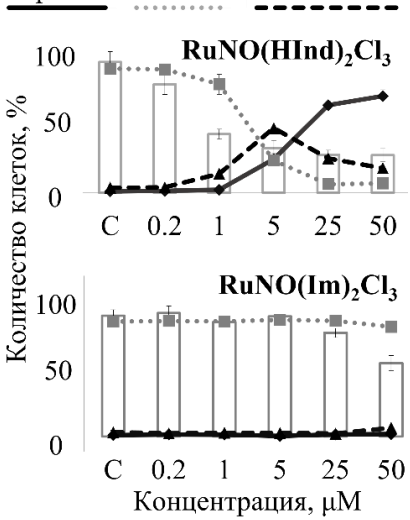

Рисунок 13. Влияние соединений $[RuNO(Hind)_2Cl_3]$ и $[RuNO(Im)_2Cl_3]$ на жизнеспособность клеток MCF-7 в условиях отсутствия облучения

сичность комплексов $[RuNO(Ind)_2Cl_3]$ и $[RuNO(Im)_2Cl_3]$ против клеточной линии MCF-7 была изучена тем же методом при облучении. После обработки клеток исследуемыми соединениями клетки облучались лазерным диодом 450 нм в течение 30 мин. После воздействия инкубация продолжалась еще 48 ч. К нашему удивлению, цитотоксическая активность облученных соединений такая же, как и у необлученных. Принципиально фотоиндуцированный эффект может быть связан с прямым взаимодействием клеток со свободным NO, взаимодействием с безнитрозными фотопродуктами рутения или с наложением обоих эффектов. В литературе было показано, что NO может индуцировать или снижать апоптоз MCF-7 в зависимости от концентрации NO: концентрации в диапазоне μмоль снижают апоптоз, а высокие концентрации (ммоль) увеличивают его. Учитывая относительно высокую цитостатическую и цитотоксическую активность исследуемых соединений при низких концентрациях, эффект свободного NO может быть положительным для жизнеспособности MCF-7. С другой стороны, фотопродукты рутения так же могут взаимодействовать с содержимым клеток. Еще одной возможной причиной может быть высокая хемирезистентность линии MCF-7.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Для синтеза комплексов *транс*-$[RuNOL_2Cl_3]$ разработана простая синтетическая методика, позволяющая получать их с выходами 60% и более. В работе структурно охарактеризовано 11 новых комплексов нитрозорутения с N-донорными производными пиридинкарбоновых кислот: *транс*-$[RuNOL_2Cl_3]$ (L = 3-CNPy, NicMe, NicEt, InicMe, Im, HInd, NicA, InicA), *мер*-$[(Ru(NO)L(DMF)Cl_3]$ (L = 3-CNPy, InicMe), *цис*-$K[RuNO(NicEt)Cl_4]\cdot 0{,}5CH_3CN$. Все полученные соединения охарактеризованы методами ЭА, ИКС, РФА, РСА.

2. Показан механизм замещения хлоролигандов в растворе комплекса $[RuNOCl_5]^{2-}$ в ДМФА на метилизоникотинат при нагревании. Сначала ДМФА координируется в транс-положение к нитрозогруппе, затем заменяется на N-донорный лиганд, образуя два изомера: $[RuNOLCl_3]^-$. Присутствие анионов Cl- подавляет дальнейшую координацию растворителя или N-гетероцикла, а нагревание при 80°C приводит лишь к изомеризации цис-изомера в более стабильный транс-изомер. Удаление хлорид-анионов из реакционной смеси необходимо для получения *мер*-$[RuNO(L)(DMF)Cl_3]$. Продолжение нагревания приводит к дальнейшему замещению, в результате чего устанавливается равновесие, при котором 60% рутения представлено транс $[RuNO(InicMe)_2Cl_3]$.

3. Для соединений $[RuNO(H_2O)_2(InicH)_2(OH)]\cdot H_2O$ и $\{Zn[RuNO(H_2O)(Inic)_2(OH)_2]_2\}$ показано образование метастабильных состояний (MS1) при облучении светом 450 нм при 80 K. Изменение координации молекулы NO к атому рутения приводит к появлению полосы поглощения колебаний ν(O=N) изомеризованной нитрозогруппы, сдвинутой в область меньших энергий относительно колебаний ν(N=O). Включение фрагмента $[RuNO(H_2O)_2(InicH)_2(OH)]\cdot H_2O$ в состав МОКП с цинком повысило температуру распада MS1 со 170 K до 200 K.

4. Для комплексов вида *транс*-$[RuNOL_2Cl_3]$ проведены квантовохимические расчеты с оптимизацией структур, предсказанием УФ-вид и ИК-спектров, полученные данные хорошо согласуются с экспериментальными. Показано, что облучение синим светом в диапазоне 420–480 нм должно приводить к переносу электронной плотности с d-орбиталей рутения на π*-орбитали NO, что, в свою очередь, способствует отрыву NO от рутения при облучении в растворах комплексов. С помощью TD-DFT объяснены изменения, происходящие в УФ-вид спектрах облучаемых образцов, описаны молекулярные переходы, приводящие к появлению новых полос поглощения в спектрах.

5. Для растворов комплексов вида *транс*-$[RuNOL_2Cl_3]$ (L - NicMe, NicEt, InicMe, InicEt, 3CNPy, 4CNPy) получены данные о значении квантовых выходов реакции фотолиза разрыва связи Ru-NO, отрыв нитрозогруппы при облучении подтвержден методами ЭПР, ИК- и УФ-вид спектроскопии.

6. По данным биологических исследований соединения нитрозорутения *транс*-$[RuNOL_2Cl_3]$ (где L – NicMe, NicEt, InicMe, InicEt) обладают дозозависимой токсичностью в отношении клеток Hep2 и HepG2, в частности, *транс*-$[RuNO(InicMe)_2Cl_3]$ и *транс*-$[RuNO(InicEt)_2Cl_3]$ более эффективны, чем цисплатин и карбоплатин. Среди соединений *транс*-$[RuNO(NicMe)_2Cl_3]$, *транс*-$[RuNO(NicEt)_2Cl_3]$, *транс*-$[RuNO(Im)_2Cl_3]$, *транс*-$[RuNO(Ind)_2Cl_3]$ только комплекс с индазолом является цитотоксичным по отношению к клеточной линии MCF-7 со значением IC_{50} 3,1 ± 0,6 мкМ. Облучение комплексов синим светом при экспериментах на клеточной линии MCF-7 не привело к увеличению цитотоксичности комплексов.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Rechitskaya E.D., Kuratieva N.V., Lider E.V., Eremina J.A., Klyushova L.S. Tuning of Cytotoxic Activity by Bio-Mimetic Ligands in Ruthenium Nitrosyl Complexes // J. Mol. Struct. – 2020. – Vol. 1219. –128565. – 8p.

2. Rechitskaya E.D., Vorobiev V.A., Kuratieva N.V., Kostin G.A. Mixed-Ligand Nitrosyl and 3-Cyanopyridine Complex of Ruthenium(II): Synthesis, Crys-

tal Structure, and Bond Isomerism // J. Struct. Chem. – 2021. – Vol. 62, – № 2. – P. 256–264.

3. Stolyarova E.D., Mikhailov A.A., Ulantikov A.A., Eremina J.A., Klyushova L.S., Kuratieva N.V., Nadolinny V.A., Kostin G.A. Blue-to-Red Light Triggered Nitric Oxide Release in Cytotoxic/Cytostatic Ruthenium Nitrosyl Complexes Bearing Biomimetic Ligands // J. Photochem. Photobiol. A Chem. – 2021. – Vol. 421. –113520. – 10p.

4. Михайлов А.А., Столярова Е.Д., Костин Г.А. Фотохимия нитрозокомплексов рутения в твердом теле и растворах и её потенциальные применения // Журн. структурной химии. – 2021. – Т. 62, – № 4. – С. 533–554.

5. Vorobyev V., Cheplakova A.M., Stolyarova E.D., Komarov V.Yu., Kostin G.A. Metalloligand-Based Coordination Polymer Embedding the Nitrosyl Ruthenium Complex for Photoactive Materials with Bound Nitric Oxide // Dalton Trans. – 2022. – Vol. 51, – № 10. – P. 3954–3963.

6. Stolyarova E.D., Vorobyev V., Kostin G.A. Ruthenium nitrosyl complexes with nicotinamide and isonicotinamide: crystal structure, electronic spectra and hydrogen bonding // J. Mol. Struct. – 2025. – Vol. 1342, – 142647. –10p.

7. Rechitskaya E.D., Makhinya A.N. «The alternative way of obtaining DMSO and DMF ruthenium nitrosyl complexes» // 43rd International Conference on Coordination Chemistry, 30 июля - 4 августа 2018 г. - Япония, Сендай, 2018

8. Rechitskaya E.D., Makhinya A.N. «The alternative way of obtaining ruthenium nitrosyl complexes» // 68th Conference of Japan Society of Coordination Chemistry, 28-30 июля 2018 г. - Япония, Сендай, 2018.

9. Rechitskaya E.D., Kostin G.A. «Synthesis of nitrosyl ruthenium complexes [Ru(NO)L2Cl3] with N-donor heterocycles» // International Conference on Coordination and Bioinorganic Chemistry, 2-7 июня 2019 г. - Словакия, Смоленице, 2019, С. 92.

10. Речицкая Е.Д., Костин Г.А. «Синтез и свойства нитрозокомплексов рутения вида [Ru(NO)L2Cl3] с биомиметическими N-донорными гетероциклами» // XXII Международная Черняевская конференция по химии, 18-22 ноября 2019 г. – Москва, 2019, С. 50.

11. Речицкая Е.Д., Костин Г.А. «Фотохимические свойства комплексов [RuNO(Ind)2Cl3] и [RuNO(Im)2Cl3] в диметилсульфоксиде» // XXVIII Международная Чугаевская конференция по координационной химии, 3-8 октября 2021 г. – Туапсе, 2021, С. 207.

Благодарности

Автор выражает глубокую благодарность научному руководителю г.н.с. ИНХ СО РАН, д.х.н., доценту Геннадию Александровичу Костину за постановку задач при выполнении работы и обсуждении полученных результатов; к.х.н. А. А. Михайлову за помощь в представлении и обсуждении результатов работы, к.х.н. В. А. Воробьеву за предоставление объектов исследования и консультации, И. А. Яковлеву за настройку проточной системы для регистрации ИК- и УФ-вид спектров, коллективу лаборатории химии редких платиновых металлов за поддержку и помощь на всех этапах выполнения работы, к.х.н. И. В. Ельцову за регистрацию спектров ЯМР. Коллегам из ИНХ СО РАН: к.х.н. Н.В. Куратьевой за проведение рентгеноструктурных исследований, Н.И. Алферовой и к.ф.-м.н. Л.А. Шелудяковой за запись ИК-спектров образцов, к.х.н. А.П. Зубаревой за проведение CHN-анализа, к.х.н. С. Н. Бердюгину за консультации по программному обеспечению для квантово-химических расчетов, д.ф.-м.н. В.А. Надолинному за запись и обработку ЭПР-спектров и к.х.н. Е.Ю. Филатову за проведение рентгенофазового анализа.

Отдельной благодарности заслуживают Новосибирский государственный университет, как организация, открывшая автору дорогу к научным исследованиям, и коллектив МКДОУ д/с №33 за предоставленную возможность сосредоточиться над работой по написанию диссертации.

Автор с любовью благодарит своих родных и друзей за их всестороннюю поддержку.

СТОЛЯРОВА Елена Дмитриевна

СИНТЕЗ КОМПЛЕКСОВ ТРАНС (L,L)-[Ru(NO)L_2Cl_3] С N-ДОНОРНЫМИ ГЕТЕРОЦИКЛАМИ (L) И ИХ ФОТОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук
Изд. лиц. ИД № 04060 от 20.02.2001.

Подписано к печати и в свет 08.07.2025
Формат 60×84/16. Бумага № 1. Гарнитура “Times New Roman”

Печать оперативная. Печ. л. 1,2. Уч.-изд. л. 1,1. Тираж 120. Заказ № 94
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН
Просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090