

ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМ. Н.С. КУРНАКОВА РАН
ИНСТИТУТ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ И ГОРЕНИЯ ИМ. В.В. ВОЕВОДСКОГО СО РАН
КРЫМСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМ. В.И. ВЕРНАДСКОГО
КУБАНСКИЙ НАУЧНЫЙ ФОНД
КУБАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ



Туапсе, 18–23 сентября 2022 года

**XIX Международная конференция
СПЕКТРОСКОПИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ**

Сборник научных трудов

**Краснодар
2022**

**Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН
Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН
Крымский федеральный университет им. В.И. Вернадского
Кубанский научный фонд
Кубанский государственный университет**

СПЕКТРОСКОПИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

**Сборник научных трудов
XIX Международной конференции
г. Туапсе, 18–23 сентября 2022 г.**

**Краснодар
2022**

УДК 535.33:543.4
ББК 22.344
С 714

Редакционная коллегия:

Доктор химических наук, профессор В.Т. Панюшкин
Кандидат химических наук, доцент В.А. Волюнкин
Кандидат химических наук, доцент М.Е. Соколов

С 714 Спектроскопия координационных соединений: сборник научных трудов XIX Международной конференции; Министерство науки и высшего образования Российской Федерации, Кубанский государственный университет. – Краснодар: Кубанский гос. ун-т, 2022. – 262 с. – 1 электрон. опт. диск (CD-R).
ISBN 978-5-8209-2142-1

Настоящее издание сборника научных трудов XIX Международной конференции «Спектроскопия координационных соединений» содержит тезисы докладов, посвященных актуальным проблемам развития спектроскопических методов исследования координационных соединений. Изложены результаты спектроскопических исследований процессов комплексообразования в растворе, вопросы строения и свойств комплексных соединений, а также освещено использование практически важных свойств комплексных соединений в электронике, экологии, медицине, фармакологии и других областях науки и техники.

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

Конференция проводится при финансовой поддержке Кубанского научного фонда.

УДК 535.33:543.4
ББК 22.344

ISBN 978-5-8209-2142-1

©Кубанский государственный
университет, 2022

1 электронный оптический диск

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

Материалы сборника публикуются в авторской редакции

Дизайн и компьютерная верстка
А.А. Николаев, М.В. Папежук, Ю.М. Девтерова, Д.А. Линдт,
К.А. Кириллов, В.Е. Бовыка

Подписано к использованию 12.09.22. Тираж 300 экз.
Объем 11,23 Мб.

Издательско-полиграфический центр
Кубанского государственного университета
350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149.

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

В.Н. Пармон	<i>председатель</i> , академик РАН, ФИЦ ИК СО РАН (Новосибирск)
К.Ю. Жижин	<i>сопредседатель</i> , член-корр. РАН, ИОНХ РАН (Москва)
В.Т. Панюшкин	<i>сопредседатель</i> , д-р хим. наук, КубГУ (Краснодар)
Н.Н. Буков	<i>зам. председателя</i> , д-р хим. наук, КубГУ (Краснодар)
В.А. Волынкин	<i>ученый секретарь</i> , канд. хим. наук, КубГУ (Краснодар)
G. Jonusauskas	Cand. Sci. (Phys.-Math.), Bordeaux University (Talence)
V.I. Kharisov	Dr. Sci. (Chem.), Universidad Autonoma de Nuevo Leon (Mexico)
J. Poler	Prof., University of North Carolina (Charlotte)
В.П. Анаников	академик РАН, ИОХ РАН (Москва)
В.В. Анисимов	канд. техн. наук, КНФ (Краснодар)
В.К. Воронов	д-р хим. наук, ИрГТУ (Иркутск)
А.Н. Гусев	д-р хим. наук, КФУ им. Вернадского (Симферополь)
В.В. Доценко	д-р хим. наук, КубГУ (Краснодар)
Г.А. Душенко	д-р хим. наук, ЮНЦ РАН (Ростов-на-Дону)
И.Л. Еременко	академик РАН, ИОНХ РАН (Москва)
Т.В. Костырина	канд. хим. наук, КубГУ (Краснодар)
В.В. Минин	д-р хим. наук, ИОНХ РАН (Москва)
В.И. Минкин	академик РАН, ЮФУ (Ростов-на-Дону)
А.Г. Мирочник	д-р хим. наук, ИХ ДВО РАН (Владивосток)
И.Е. Михайлов	д-р хим. наук, ЮНЦ РАН (Ростов-на-Дону)
В.Ф. Плюснин	д-р хим. наук, ИХКГ СО РАН (Новосибирск)
Т.Р. Усачева	д-р хим. наук, ИХТУ (Иваново)
В.И. Царюк	д-р физ.-мат. наук, ИРЭ РАН (Фрязино)
Ю.Е. Черныш	д-р хим. наук, ЮФУ (Ростов-на-Дону)
В.И. Чижик	д-р физ.-мат. наук, СПбГУ (Санкт-Петербург)

РАБОЧАЯ ГРУППА ОРГКОМИТЕТА

В.А. Волынкин	канд. хим. наук, КубГУ (Краснодар)
М.Е. Соколов	канд. хим. наук, КубГУ (Краснодар)
В.В. Доценко	д-р хим. наук, КубГУ (Краснодар)
А.А. Николаев	преподаватель, КубГУ (Краснодар)
Ю.М. Девтерова	аспирант, КубГУ (Краснодар)
К.А. Кириллов	инженер, КубГУ (Краснодар)
М.В. Папезжук	аспирант, КубГУ (Краснодар)
В.Е. Бовыка	студент, КубГУ (Краснодар)
Д.А. Линдт	аспирант, КубГУ (Краснодар)

СЕКЦИЯ

**МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ПОЛУЧЕНИЯ
СУПРА- И НАНОСИСТЕМ**

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ С β -ЦИКЛОДЕКСТРИНОМ (СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ, СВОЙСТВА)

В.Т. Панюшкин

*Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия
panyushkin@chem.kubsu.ru*

Одной из бурно развивающихся областей применения циклодекстринов (ЦД) и их производных является разработка векторных систем доставки лекарственных препаратов в биологические системы.

Нами изучен комплекс включения ЦД с 1-(3-н-бутоксипропил)-4-винилацетилен-4-бензоилоксиоперидин (БВБП), обладающий значительной анестезирующей активностью. По данным ЯМР (^1H , ^{13}C , ROESY, COSY, HSQC, HMBC) включение БВБП в полость ЦД приводит к существенным изменениям химических сдвигов протонов ЦД, которые направлены во внутреннюю полость β -ЦД. Комплекс включения представляет интерес для фармацевтического исследования, т.к. вызывает более глубокую и длительную по сравнению с препаратами сравнения инфильтрационную анестезию при меньшей токсичности.

Проведен скрининг потенциальной биологической активности для ряда соединений бензодиазепиновой группы. На основании полученных данных синтезирован комплекс включения с 1-метил-4,5-дигидро-6Н-пиролло[1,2-а][1,4]бензодиазепин-6-оном с β -ЦД. Состав и структура полученного комплекса включения подтверждены методами ИК- и ЯМР-спектроскопии, а также квантово-химическими расчетами.

Были изучены также комплексные соединения включения в системах редкоземельный элемент-аминокислота- β -ЦД. По данным ЯМР (^1H , ^{13}C , ROESY) взаимодействие аминокислот (триптофан, фенилаланин с ионами Eu^{3+} , Pr^{3+}) приводит к образованию комплексных соединений, инкапсулированных в полость β -ЦД. При этом по данным ROESY индольное кольцо триптофана и бензольное кольцо фенилаланина входят в полость молекулы β -ЦД с широкой стороны, координация с ионом металла осуществляется за счет карбоксильной группы аминокислот.

Весьма важным было изучить структуру твердых соединений включения для оценки возможного вхождения «гостя» (бинарного комплекса) в полость «хозяина» (ЦД), т.к. редкоземельный зонд можно использовать как спектральную метку, с помощью которой отслеживают доставку «гостя» в биологических системах.

На первом этапе были получены комплексные соединения (бинарные) Eu^{3+} с простейшей аминокислотой (глицином). По данным РСА, термогравиметрии, ИК- и люминесцентной спектроскопии полученное соединение $\text{EuCl}_3 \cdot 3\text{Gly} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ представляет полимерные цепи, в которых часть координирующих карбоксильных групп – мостиковые и соединяют соседние ионы европия. Полимерные цепи расположены параллельными слоями, между которыми находятся ионы хлора.

На втором этапе (получение тройных комплексов) осуществить синтез с участием алифатических аминокислот не удалось. Зато с ароматическими (L): триптофан, фенилаланин и др. были получены тройные комплексные соединения $\text{LnL}_3 (\beta\text{-ЦД})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где $n = 2-6$. По данным РФА дифракционные пики в спектрах порошков указывают на наличие пластинчатой структуры, что согласуется с данными РСА для комплексов с глицином. По полученным данным (РФА, термогравиметрия, ИК-, люминесцентная спектроскопия) можно предположить, что при формировании тройного комплекса аминокислота входит в полость β -ЦД и удерживается там за счет

водородных связей, а координация с ионами Ln^{3+} осуществляется за счет координирующей группы, которая находится за пределами полости β -ЦД.

Широкое применение β -циклодекстрина ограничивается его низкой растворимостью в воде (1,85 г/100 мл). Следует отметить, что функционализация циклодекстринов позволяет в значительной мере повысить растворимость соединений, также само производное β -ЦД может выступать в качестве биологически активного вещества, а также функциональные группы могут послужить дополнительным центром координации с ионами металлов.

Было получено производное карбоксиметил- β -ЦД и комплексное соединение на его основе с Cu^{2+} . Состав и строение соединения доказаны методами ИК, ЯМР, ЭПР, термического и элементного анализов. Анализ ЭПР спектра показывает, что большая часть ионов меди(II) дает широкий изотропный спектр с неразрешенной СТС ($g_{iso} = 2,156$). Также наблюдается два узких анизотропных спектра с малой интенсивностью с СТС от ядра $3/2$ на перпендикулярной компоненте. Спектр синтезированного комплекса в ДМФА представляет собой также сумму трех спектров, два из которых имеют разрешенную сверхтонкую структуру. Четыре линии в спектре свидетельствуют о моноядерном комплексном соединении. Параметры спин-гамильтониана для комплексов указывают на нахождение в экваториальной плоскости комплекса четырех атомов кислорода, завышенные значения g -факторов и низкие значения констант СТС свидетельствуют о сильном тетраэдрическом искажении плоской конфигурацией хелатного узла. На основании данных элементного анализа и физико-химических измерений предположен состав комплекса карбоксиметил- β -ЦД с Cu^{2+} : $Cu(C_{44}H_{71}O_{37} \cdot 6H_2O) \cdot 2H_2O$.

Нас заинтересовало получение производных β -ЦД с гетероциклическим фрагментом. Такие соединения открывают перспективу практического применения в качестве биологически активных соединений. Комплексные соединения металлов с меркаптоникотиновой кислотой проявляют антимикробную активность, но ввиду их плохой растворимости применение таких соединений ограничено. Функционализация циклодекстрина меркаптоникотиновой кислотой направлена на решение этой проблемы.

Ведется исследование комплексных соединений меркаптоникотиновой кислоты, моно-6-О-меркаптоникотиноил- β -циклодекстрина, моно-6-О-никотиноил- β -циклодекстрина с Cu^{2+} , Zn^{2+} , Eu^{3+} .

По данным ИК-, ЭПР- и ^1H , ^{13}C ЯМР-спектров установлено, что координация в комплексных соединениях $Cu(II)$ с моно-6-О-никотиноил- β -циклодекстрином и моно-6-О-меркаптоникотиноил- β -циклодекстрином осуществляется через атом азота пиридинового кольца и карбонильную группу. Согласно данным ЭПР-спектров комплекс Cu^{2+} с моно-6-О-никотиноил- β -ЦД имеет удлинненную ромбическую симметрию со всеми параллельными осями. Это соответствует удлинненной ромбической-октаэдрической, ромбической квадратно-копланарной или искаженной квадратной пирамидальной стереохимии. Соединение Cu^{2+} с моно-6-О-меркаптоникотиноил- β -ЦД образует комплекс с правильной октаэдрической стереохимией, подвергающийся динамическому или псевдовращательному типу искажения Яна-Теллера.

Исследования выполнены на оборудовании НОЦ «Диагностика структуры и свойств наноматериалов» ЦКП ФГБОУ ВО «Кубанского государственного университета».

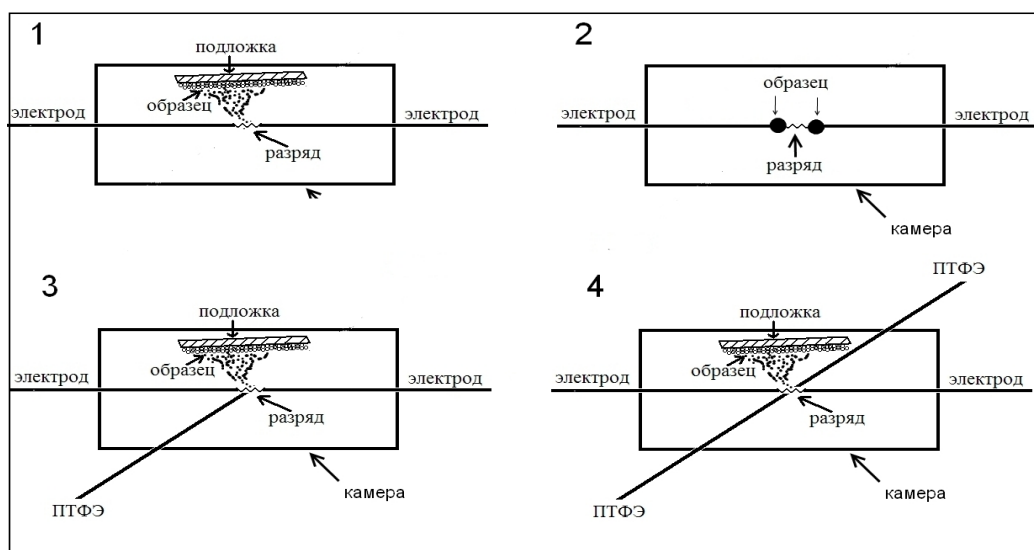
СИНТЕЗ В ПЛАЗМЕ ИМПУЛЬСНОГО ВЫСОКОВОЛЬТНОГО РАЗРЯДА НАНОДИСПЕРСНЫХ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ И НАНООСТРОВКОВЫХ ПОКРЫТИЙ

В.Г. Курявый, Г.А. Зверев

Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток, Россия

kvg@ich.dvo.ru

Известен неослабевающий интерес к получению наноматериалов различными способами. Строение и состав таких материалов эффективно изучаются различными методами спектроскопии. В данной работе описаны результаты получения нанодисперсных и наноструктурированных материалов и наноостровковых покрытий различными способами использующими плазму импульсного высоковольтного разряда. Схемы для различных вариантов приведены на рисунке.



Схемы получения образцов. К электродам в воздушной атмосфере прикладывалось импульсное напряжение амплитудой 10 кВ

В варианте 1 электроды, состоящие из Mo или W, разрушались до дымообразного состояния, на подложке оседают нанокристаллы оксидов этих металлов. Размеры нанокристаллов 30–150 нм. В варианте 2, отвечающем случаю других металлов (Cu, Fe, Cr) и их сплавов, разрушение электродов не происходит. Соответствующие составу электродов оксиды образуются в твердом виде на концах электродов. В случае сплавов отмечено образование смешанных оксидов. В варианте 3 в зону плазмы вводился фторопластовый стержень, после этого электроды (Fe, Ti, Co, сталь) начинали разрушаться до дымообразного состояния, на подложке оседали наночастицы фторидов либо оксифторидов металлов, разрушенный до наночастиц фторопласт, нанодисперсный графит и аморфный углерод. Размеры нанокристаллов 3–10 нм, в основном они собираются в более крупные нанокристаллиты размерами до 200 нм. В варианте 4 фторопластовый стержень вводился в зону плазмы с двух сторон. На подложке оседал нанокомпозит, состоящий из наночастиц фторидов металлов размерами менее 3–10 нм, рассеянных в углерод-фторуглеродной матрице.

Наноостровковые покрытия получены при сканировании плазменного шнура по поверхности напыленных золотом образцов. Приведены примеры применения различных спектроскопических методов для изучения полученных образцов.

**НАНО-ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНАЯ СКАНИРУЮЩАЯ ФЛУОРИМЕТРИЯ
ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ВЛИЯНИЯ ФЛАВОНОИДОВ НА СТРУКТУРУ
ЧЕЛОВЕЧЕСКОГО СЫВОРОТОЧНОГО АЛЬБУМИНА
В ВОДНО-ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДНЫХ РАСТВОРАХ**

Н.Н. Куранова, Т.Р. Усачева, Д.А. Алистер

*Ивановский государственный химико-технологический университет,
г. Иваново, Россия
oxt@isuct.ru*

Данные о влиянии молекулярного состава фармацевтических композиций на структуру белков являются неотъемлемой частью испытаний лекарственных средств на всех этапах их разработки. Природные полифенольные биомолекулы-флавоноиды, обладающие антиоксидантными свойствами, представляются перспективными при использовании в качестве активных компонентов лекарственных препаратов. Куркумин (Curc), рутин (RU), кверцетин (QCT) уже применяются при лечении дегенеративных и онкологических заболеваний [1]. В присутствии циклодекстринов (CD) растворимость флавоноидов повышается за счет образования комплексов включения [2]. Использование сорастворителей при проведении процессов инклюзионного комплексообразования позволяет улучшить свойства CD как солюбилизаторов гидрофобных органических молекул. В данной работе изучено влияние добавок Curc, RU, QCT и их комплексов с гидроксипропил- β -циклодекстрином (HP- β -CD) на структуру человеческого сывороточного альбумина (HSA) в водно-диметилсульфоксидных растворах с содержанием 3,4% и 8 об. % ДМСО, в фосфатном буфере при pH = 7,0. Исследование проводили на оборудовании NANOTEMPER Tycho NT.6 [3]. В основе работы Tycho NT.6 лежит метод нано-дифференциальной сканирующей флуориметрии. Tycho NT.6 традиционно используется для сравнения экспериментальных партий образцов, изучения стабильности белков и фолдинга. Нами Tycho NT.6 применен для анализа влияния Curc, RU, QCT в свободном и связанном в комплекс с HP- β -CD состоянии, а также влияния HP- β -CD на структуру HSA. Установлено, что в отсутствии HP- β -CD интенсивность флуоресценции HSA снижается с ростом концентрации Curc, RU, QCT. В присутствии комплексов флавоноидов с HP- β -CD интенсивность флуоресценции HSA почти не зависит от концентрации Curc, RU и QCT. Вероятно, молекулярные комплексы флавоноидов меньше изменяют структуру HSA по сравнению с флавоноидами в свободном состоянии. Интенсивность флуоресценции HSA без добавок сопоставима с интенсивностью флуоресценции HSA в присутствии гидроксипропил- β -циклодекстрина. Этот результат может косвенно подтверждать отсутствие взаимодействия циклодекстрина с HSA в рассматриваемых условиях.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования (проект FZZW-2020-0009). Авторы выражают благодарность компании ООО «ТЕХНОИНФО» за предоставленное для проведения экспериментов оборудование Tycho NT.6.

1. Mahran R.I., Hagra M.M., Sun D., Brenner D.E. Bringing curcumin to the clinic in cancer prevention: a review of strategies to enhance bioavailability and efficacy // AAPS J. 2017., V. 19., № 1., P. 54–81.
2. Suvana V., Gujar P., Murahari M. Complexation of phytochemicals with cyclodextrin derivatives – An insight // Biomedicine & Pharmacotherapy. 2017., № 88., P. 1112–1144.
3. <https://technoinfo.ru/catalog/sistema-ekspress-analiza-kachestva-belkov-nanotemper-tycho-nt-6>

COMPLEXATION OF CYCLODEXTRINS WITH QUERCETIN AND RUTIN IN WATER-ETHANOL SOLVENTS

T.R. Usacheva¹, D.A. Alister¹, N.N. Kuranova¹, Thi Lan Pham², C. Giancola³

¹*Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, Russian Federation*

²*Institute for Tropical Technology of Vietnam Academy of Science and Technology,
Hanoi, Vietnam*

³*University of Naples Federico II, Naples, Italy
oxt@isuct.ru*

Natural polyphenolic compounds – flavonoids have antioxidant properties, which mainly explains their biological significance and the importance of studying their properties as well as their wide use in medicine. It is known that inclusion complexes formed by cyclodextrins (CD) with some polyphenols can be effective when used in pharmaceutical compositions due to the possibility of increasing the solubility of hydrophobic molecules in water, resistance to hydrolysis, thermal and oxidative degradation. The solubilizing CD's properties could be more effective because of the targeted use of solvent during molecular complex formation. In this work, we have studied the reactions of formation of molecular complexes of β -cyclodextrin (β -CD) and hydroxypropyl- β -cyclodextrin (HP- β -CD) with quercetin (QCT) and rutin (RUT) in water-ethanol (H₂O-EtOH) solvents. Our own and literature data on the effect of water-organic solvents nature on the thermodynamics of the reactions of molecular complexes formation of cyclodextrins with flavonoids are summarized [1, 2]. Regularities and features of the influence of mixed solvents on the thermodynamics of the complex formation reactions have been established. In contrast to complexes between crown ethers and amino acids and peptides, the addition of a cosolvent to water leads to a decrease in the stability of cyclodextrins inclusion complexes. For the scientific interpretation of the results obtained, a universal solvation approach was used, based on understanding the role of the solvent not only as a medium, but also as a participant in chemical interactions. A comparative analysis of the effect of H₂O-EtOH solvents on changes in the solvate state of β -CD, HP- β -CD, QCT and RUT allowed to make an assumption about H₂O-EtOH solvents influence on the stability of [RUT $\subset\beta$ -CD] and [QCT $\subset\beta$ -CD] complexes at high concentrations of EtOH. The similar dynamics of the change in the Gibbs energy of the HP- β -CD and β -CD solvation suggests a decrease in the stability of [RUT $\subset\beta$ -CD] and [QCT $\subset\beta$ -CD] due to increased solvation of both flavonoids and β -CD. The results obtained in this study may be of use for evaluating the stability of inclusion complexes of cyclodextrins with polyphenol molecules in non-aqueous solutions as well as thermodynamic reference data for developing synthesis technologies of pharmaceutical products.

The financial support of Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (projects FZZW-2020-0009). Equipment of the resources of the Center for Shared Use of Scientific Equipment of the ISUCT was used (the Ministry of Science and Higher Education of Russia, grant № 075-15-2021-671).

1. Usacheva T.R., Volynkin V.A., Panyushkin V.T., et al. Complexation of cyclodextrins with benzoic acid in water-organic solvents: A solvation-thermodynamic approach // *Molecules*. 2021., V. 26., P. 4408.

2. Pham Thi L., Usacheva T.R., Kuz'mina I.A., et al. Effect of cyclodextrin types and reagents solvation on the stability of complexes between β -cyclodextrins and rutin in water-ethanol solvents // *J. Mol. Liq.* 2020., V. 318., P. 114308.

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ИОНОВ НИКЕЛЯ(II) И КОБАЛЬТА(II) С АНИОНАМИ ЯНТАРНОЙ И МАЛЕИНОВОЙ КИСЛОТ В ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Н.В. Тукумова, Т.Р. Усачева, А.С. Гущина, О.В. Кашина

Ивановский государственный химико-технологический университет,

г. Иваново, Россия

oxt@isuct.ru

В работе проведены спектрофотометрические исследования устойчивости комплексов ионов никеля(II) и кобальта(II) с анионами янтарной и малеиновой кислот в водных, водно-этанольных и водно-диметилсульфоксидных растворах при $T = 298,15$ К. Спектры получены на спектрофотометре Hitachi – U-2001 при комнатной температуре в интервале длин волн 360–900 нм.

Готовили серии растворов с постоянной концентрацией лиганда и переменной концентрацией ионов металлов в растворе с фиксированным значением pH, при котором выход монолигандной частицы был не менее 20% по данным потенциометрического титрования. Содержание этанола или ДМСО в растворителе изменялось от 0,0 до 0,3 мол.д. При большем их содержании образовывались нерастворимые осадки.

Результаты математической обработки спектрофотометрических данных, полученные с помощью программы «FTMT» [1], приведены в таблице.

Таблица

Логарифмы констант устойчивости комплексов никеля(II) и кобальта(II) с анионами янтарной (Y^{2-}) и малеиновой (L^{2-}) кислот ($\lg\beta$) в водно-органических растворителях, $T = 298,15$ К

X_{EtOH} , мол.д.	NiL	NiY	CoL	CoY
0,0	$2,54 \pm 0,15$	$2,13 \pm 0,10$	$2,10 \pm 0,10$	$1,88 \pm 0,10$
0,1	$3,22 \pm 0,10$	$2,57 \pm 0,10$	$2,09 \pm 0,20$	$2,03 \pm 0,15$
0,3	$3,85 \pm 0,20$	$3,10 \pm 0,15$	$3,45 \pm 0,20$	$2,65 \pm 0,20$
X_{DMSO} , мол.д.				
0,1	$2,91 \pm 0,05$	$2,56 \pm 0,09$	$2,56 \pm 0,06$	$2,50 \pm 0,08$
0,3	$3,98 \pm 0,05$	$3,26 \pm 0,06$	$3,77 \pm 0,08$	$3,31 \pm 0,06$

В рассматриваемых растворителях устойчивость координационных соединений ионов исследуемых металлов с анионом янтарной кислоты (Y^{2-}) меньше, чем с анионом малеиновой (L^{2-}) кислоты, что очевидно связано с наличием двойной связи в структуре последней. Ориентация и расстояние между двумя карбоксильными группами в молекулярной структуре малеиновой кислоты являются более выгодными для образования комплексов с ионами переходных металлов, чем в молекуле янтарной кислоты. При мольной доле 0,3 сорастворителя устойчивость всех исследуемых комплексов выше в растворителе H_2O -ДМСО, по сравнению с H_2O -EtOH.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования (проект FZZW-2020-0009).

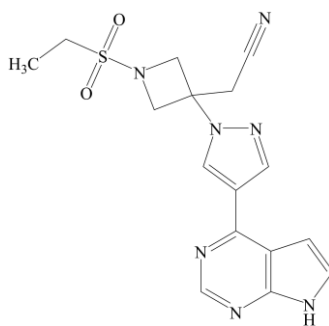
1. Бородин В.А., Васильев В.П., Козловский Е.В. Математические задачи химической термодинамики. Новосибирск : Наука. 1985.

**СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ПРИРОДНЫХ И
МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЦИКЛОДЕКСТРИНОВ С БАРИЦИТИНИБОМ –
ИММУНОМОДУЛЯТОРОМ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ**

А.А. Гарибян, И.В. Терехова

*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, г. Иваново, Россия
g.anyu97@mail.ru*

В настоящее время одним из направлений фармацевтической химии является подбор солюбилизаторов и разработка систем доставки лекарственных соединений, которые уже применяются в терапии, но проявляют токсичность ввиду низкой растворимости и мембранной проницаемости. Одним из таких лекарственных соединений является барицитиниб (BCN, см. рисунок) – иммуномодулятор нового поколения, являющийся селективным ингибитором Янус-киназ. BCN проявляет противовоспалительный, иммуномодулирующий и противоопухолевый эффекты, а также рекомендован с 2017 года для лечения ревматоидного артрита.



Барицитиниб (BCN)

Важной задачей является поиск эффективных солюбилизаторов для BCN. В данной работе в качестве солюбилизаторов BCN предложен ряд природных и модифицированных циклодекстринов – олигосахаридов с разным количеством глюкопиранозных остатков в макроцикле, способных к образовыванию комплексов включения по типу «хозяин-гость» с биологически активными веществами. За счет инкапсуляции в гидрофобную полость циклодекстринов растворимость лекарственного соединения повышается, что влечет за собой повышение биодоступности и снижение токсичности.

В рамках данной работы выявлено влияние циклодекстринов на растворимость и мембранную проницаемость BCN. С привлечением одномерной и двумерной ^1H ЯМР-спектроскопии установлен механизм образования комплексов включения. Определены и проанализированы термодинамические функции комплексообразования циклодекстринов с BCN в буферных растворах с физиологическим значением pH. Рассмотрено влияние наличия и природы заместителей в молекулах циклодекстринов, а также pH среды на процессы комплексообразования и проявления солюбилизирующего эффекта.

Установлено, что наиболее эффективным солюбилизатором BCN является метил- β -циклодекстрин, который образует с лекарственным соединением энтальпийно-энтропийно стабилизированные комплексы включения состава 1:1.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 21-73-00119.

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ИОНОВ Tb^{3+} В СУБФАЗЕ НА ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК ЛЕНГМЮРА-БЛОДЖЕТТ КООРДИНАЦИОННОГО СОЕДИНЕНИЯ ТЕРБИЯ С 4-АЦИЛПИРАЗОЛ-5-ОНОМ

Ю.М. Девтерова¹, М.Е. Соколов¹, К.А. Кириллов¹, В.Ф. Шульгин², А.Н. Гусев²

¹Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия

²Крымский федеральный университет им. В.И. Вернадского, г. Симферополь, Россия
devterova8julia@gmail.com

Ранее нами были получены десятислойные пленки Ленгмюра-Блоджетт (ПЛБ) на основе некоторых комплексных соединений (КС) тербия с 3-метил-1-фенил-4-стеароилпиразол-5-оном (НЛ) и изучены их люминесцентные свойства [1]. Однако полученные образцы не обладали достаточно высокими люминесцентными характеристиками для их практического применения. Было предположено, что при отсутствии в водной среде ионов комплексообразователя (Tb^{3+}), а также несоответствии рН условиям комплексообразования на границе раздела фаз (водная среда/пленка Ленгмюра (ПЛ) на основе КС) равновесие в данной системе смещено в сторону разрушения КС. В результате на подложку переносится ПЛБ частично состоящая из разрушенного КС и свободного лиганда.

На примере КС $TbL_3 \cdot bipy$ (где $bipy$ – 2,2'-бипиридин) изучено влияние иона Tb^{3+} путем изменения его концентрации в субфазе на изотермы сжатия ПЛ данного КС. Обнаружено, что даже при низких концентрациях Tb^{3+} ($C(Tb^{3+}) = 10^{-7}$ М) величина площади, приходящаяся на молекулу в монослое (A_0), лежит значительно выше значений, полученных для монослоя на водной субфазе не содержащей ионы Tb^{3+} . Максимальное значение $A_0 \approx 120 \text{ \AA}^2/\text{мол}$ достигается при $C(Tb^{3+}) = 10^{-5}$ М и при дальнейшем увеличении концентрации Tb^{3+} практически не меняется.

Анализ ИК-спектров и спектров люминесценции ПЛБ полученных при варьировании концентрации Tb^{3+} в субфазе свидетельствует о протекании процесса частичной диссоциации КС при концентрациях $C(Tb^{3+}) < 10^{-5}$ М с отщеплением молекулы 2,2'-бипиридина, что приводит к значительному уменьшению интенсивности их люминесценции. Концентрация $C(Tb^{3+}) \geq 10^{-5}$ М в субфазе обеспечивает наибольшее содержание в монослое непродиссоциировавшего КС и возрастание его пленкообразующих свойств. Так как интенсивность люминесценции десятислойных ПЛБ полученных при $C(Tb^{3+}) = 5 \cdot 10^{-4}$ М в 2 раза выше, чем для ПЛБ полученных на субфазах не содержащих Tb^{3+} следует, что для получения высоко люминесцентных тонкопленочных материалов на основе КС методом Ленгмюра-Блоджетт обязательным условием является присутствие иона комплексообразователя в составе субфазы для смещения равновесия в сторону процесса комплексообразования [2].

Работа выполнена в рамках проекта государственного задания № FZEN-2020-0022 при финансовой поддержке Минобрнауки России.

1. Shulgin V., Pevzner N., Gusev A. et al. Tb(III) complexes with 1-phenyl-3-methyl-4-stearoyl-pyrazol-5-one as a materials for luminescence Langmuir-Blodgett films // Journal of Coordination Chemistry. 2018., V. 71., № 24., P. 4228–4236.

2. Devterova J., Kirillov K., Nikolaev A. et al. Features of the preparation and luminescence of Langmuir-Blodgett films based on the Tb(III) complex with 3-methyl-1-phenyl-4-stearoylpyrazol-5-one and 2,2'-bipyridine // Materials. 2022., V. 15., № 3., P. 1127–1138.

**КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ 2-МЕРКАПТОНИКОТИНОВОЙ КИСЛОТЫ,
МОНО-6-О-МЕРКАПТОНИКОТИНОИЛ-β-ЦИКЛОДЕКСТРИНА
С НЕКОТОРЫМИ d- И f-ЭЛЕМЕНТАМИ****М.В. Панежук, А.С. Петлюк, Р.П. Якунов, В.А. Волынкин, В.Т. Панюшкин***Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия**marina-marina322@mail.ru*

Циклодекстрины широко используются в фармацевтической промышленности, поскольку они способны выполнять функцию транспортировки и хранения активного вещества и позволяют изменять свойства активных компонентов в желаемом направлении. Образование комплексов включения повышает биодоступность, устойчивость к гидролизу, растворимость и способность к биологическому разложению многих активных веществ. Особый интерес вызывают функционализированные циклодекстрины. Производное β-циклодекстрина (β-ЦД) само по себе может быть биологически активным веществом; функциональные группы также могут служить дополнительным координационным центром с ионами металлов.

Функционализированные β-ЦД с гетероциклическим фрагментом открывают перспективу практического применения таких соединений в качестве биологически активных соединений. В настоящее время, ведется исследование комплексных соединений 2-меркаптоникотиновой кислоты и моно-6-О-меркаптоникотиноил-β-циклодекстрина, с Cu^{2+} , Zn^{2+} , Eu^{3+} .

С использованием программного продукта PassOnline AntiBac Pred было проведено прогнозирование антибактериальной активности 2-меркаптоникотиновой кислоты. Вещество оказалось эффективно по отношению: *Yersinia pestis*, *Bacteroides stercoris*, *Prevotella disiens*, *Clostridium ramosum*, *Shigella sp.*, *Mycobacterium tuberculosis*, *Staphylococcus lugdunensis*, *Salmonella enterica subsp. Enterica*, *Actinomyces meyeri* и др. Проведено прогнозирование противогрибковой активности с помощью PassOnline AntiFun Pred. 2-Меркаптоникотиновая кислота эффективна по отношению: *Epidermophyton floccosum*, *Aspergillus fumigatus*, *Galactomyces geotrichum*, *Trichosporon asahii*, *Cryptococcus bacillisporus*. Предположительно функционализированное производное β-ЦД будет обладать подобными свойствами.

Полученные комплексные соединения изучены методами термического анализа, ИК-, ЭПР- и ^1H , ^{13}C ЯМР-спектроскопии. Координация с Cu^{2+} моно-6-О-меркаптоникотиноил-β-циклодекстрином происходит через карбонильную группу и атом азота в пиридиновом кольце. По данным ЭПР-спектров установлено, что координация Cu^{2+} с моно-6-О-меркаптоникотиноил-β-ЦД образует комплекс с правильной октаэдрической стереохимией, подвергающийся динамическому или псевдобрацательному типу искажения Яна-Теллера.

Полученные комплексные соединения могут быть использованы в качестве перспективных материалов – волокон для трансдермальной терапевтической системы. На основе некоторых комплексных соединений получены волокна методом электроформования. В качестве растворителя использовали ДМСО, в качестве полимерной матрицы выступили поливиниловый спирт и поливинилпирролидон.

Работа выполнена на оборудовании НОЦ «Диагностика структуры и свойств наноматериалов» ЦКП ФГБОУ ВО «Кубанского государственного университета».

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСА ВКЛЮЧЕНИЯ
1-(3-ПИРРОЛИДИНОПРОПИЛ)-2-ФЕНИЛИМИДАЗО[1,2-А]БЕНЗИМИДАЗОЛА
С γ -ЦИКЛОДЕКСТРИНОМ**

А.В. Чемоданова¹, М.В. Папезжук¹, В.А. Волынкин¹, П.А. Галенко-Ярошевский²

¹*Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия*

²*Кубанский государственный медицинский университет, г. Краснодар, Россия
nastya.chemodanova.98@mail.ru*

При создании лекарственных препаратов частой проблемой является их недостаточная стабильность, малая растворимость, невыраженная биологическая активность и проявление побочных эффектов. Для устранения указанных недостатков перспективным направлением является использование систем доставки на основе молекул циклодекстрина [1]. Они способны образовывать комплексы включения, в которых молекула биологически активного вещества выступает в роли «гостя» и входит в полость циклодекстрина.

Производные бензимидазолов способны проявлять выраженные фармакологические эффекты. Среди них дигидрохлорид 1-(3-пирролидинопропил)-2-фенилимидазо[1,2- α]бензимидазола обладает высокой местноанестезирующей активностью [2]. Комплекс включения γ -циклодекстрина (γ -ЦД) и производного имидазо[1,2- α]бензимидазола был получен взаимодействием эквимольных количеств водных растворов соединений. Образование комплекса включения подтверждено методами ЯМР- и ИК-спектроскопии.

В спектре ¹H ЯМР данного комплекса включения наблюдается смещение химических сдвигов протонов бензимидазольного фрагмента в молекуле «гостя». Также, присутствуют смещения сигналов протонов, находящихся в полости γ -ЦД. Данные смещения доказывают вхождение бензимидазольного фрагмента молекулы «гостя» в полость γ -ЦД. По соотношению интегральных интенсивностей сигналов протонов фенильного радикала лиганда и протона у С₁ циклодекстрина был определен состав комплекса с соотношением «хозяин»-«гость» – 1:1.

В отличие от образования комплексов включения с β -ЦД при синтезе комплексов с γ -ЦД соотношение хозяин-гость зависело от того, из какого раствора был получен комплекс. Из водного раствора кристаллизовался комплекс состава 1:1, из изопропилового спирта – комплекс включения с соотношением «хозяин»-«гость» – 1:2.

В ИК-спектре наблюдается смещение полосы поглощения в области валентных колебаний водородных связей гидроксильных групп $\nu(\text{C}_6\text{-OH})$, $\nu(\text{C}_2\text{-OH})$ и $\nu(\text{C}_3\text{-OH})$ молекулы γ -ЦД на 23 см⁻¹. Смещается сигнал $\nu(\text{CH}$ и $\text{CH}_2)$ в области 2900 см⁻¹ на 1,93 см⁻¹. Полоса на 1650,85 см⁻¹, относящаяся к ароматическому кольцу лиганда, не смещается в спектре комплекса включения, что указывает на то, что фенильный радикал молекулы «гостя» не принимает участие в комплексообразовании.

Работа выполнена на оборудовании НОЦ «Диагностика структуры и свойств наноматериалов» ЦКП ФГБОУ ВО «Кубанского государственного университета».

2. Папезжук М.В., Волынкин В.А., Панюшкин В.Т. Строение и свойства функционализированных циклодекстринов и комплексных соединений на их основе // Известия Академии наук. Серия химическая. 2022., № 3., С. 430–442.

1. Anisimova V. A., Osipova M. M., Galenko-Yaroshevskii A. P., Ponomarev V. V., Popkov V. L., Prikhod'ko A. K., Kade E. A., Spasov A. A. Synthesis and local anesthetic activity of 1,2-disubstituted imidazo[1,2-a]benzimidazoles // Pharmaceutical Chemistry Journal. 2002., V. 36., № 8., P. 418–422.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГИДРОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ КАРРАГИНАНОВ И 5-ФТОРУРАЦИЛА

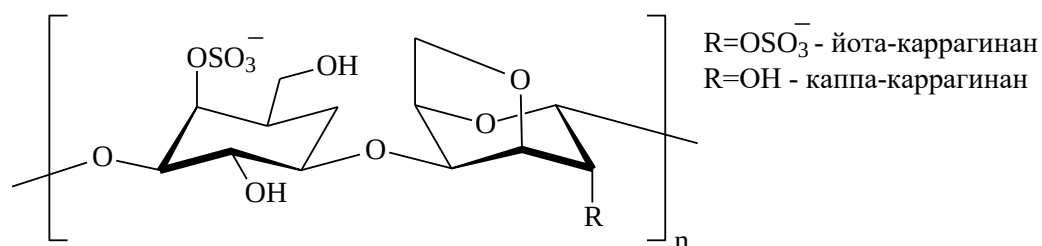
М.А. Агафонов¹, М.Г. Никитина¹, Е.С. Делягина^{1,2}, Н.Е. Кочкина¹, И.В. Терехова¹

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

²Ивановский государственный университет, г. Иваново, Россия

agafonov_m.a@mail.ru

Морские водоросли содержат большое количество различных полисахаридов, таких как каррагинан, альгинат и агар. Каррагинаны – это общее название ряда сульфатированных полисахаридов с высокой молекулярной массой, полученных путем экстракции некоторых видов красных водорослей. Каррагинаны состоят из галактозы и ангидрогалактозы, связанных между собой гликозидной связью. Благодаря способности к гелеобразованию они широко используются в пищевой и косметической промышленности. В тоже время, каррагинановые гидрогели все чаще применяются в фармацевтической отрасли как системы трансдермальной доставки лекарств. Для управления свойствами гидрогелей фармацевтического назначения необходимо исследование межмолекулярных взаимодействий лекарства с каррагинаном и определение процессов, влияющих на механизмы высвобождения лекарственного соединения. Таким образом, цель данной работы состоит в изучении свойств гидрогелей на основе йота- и каппа-каррагинанов с содержанием 5-фторурацила (5-FUR) – противоопухолевого препарата из группы антиметаболитов, антагонистов пиримидинов.



Структурная формула исследуемых каррагинанов

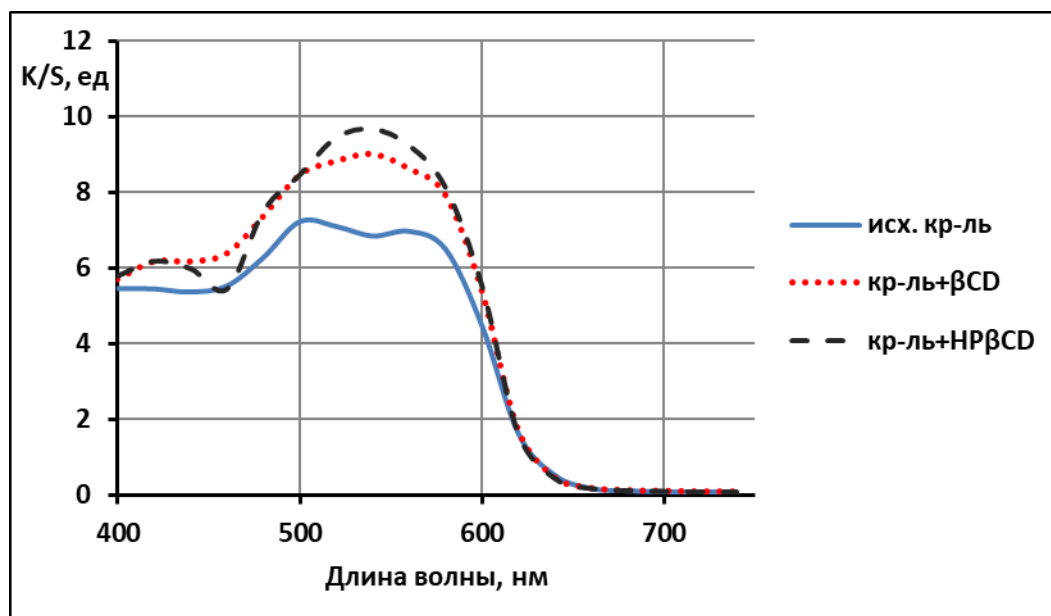
В данной работе на основе полученных кривых течения, соотношения модулей упругости и потерь и их температурной зависимости было выявлено влияние 5-FUR на структурно-механические свойства 1% гидрогелей на основе йота- и каппа-каррагинанов. Были исследованы процессы высвобождения 5-FUR из гидрогелей и последующая трансмембранная диффузия. Полученные данные проанализированы с точки зрения возможных взаимодействий каррагинанов с 5-FUR, что позволило выявить наиболее значимые факторы, влияющие на биодоступность препарата в составе геля, и в конечном итоге могут быть использованы при разработке более эффективных лекарственных форм.

Работа выполнена при поддержке РНФ (грант № 22-23-00891).

**ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК ГИДРОКСИПРОПИЛ- β -ЦИКЛОДЕКСТРИНА
НА СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НЕКОТОРЫХ КРАСИТЕЛЕЙ И
ИНДИКАТОРОВ НА ЦЕЛЛЮЛОЗНОМ ВОЛОКНЕ**

З.А. Асхабова, Е.Л. Владимирцев, Н.Н. Куранова, Т.Р. Усачева
Ивановский государственный химико-технологический университет,
г. Иваново, Россия
miss.askhabova@mail.ru

Целлюлозную ткань «миткаль» окрашивали в растворах красителя Судан III исходном (водном растворе) и в присутствии β -циклодекстрина(CD) и гидроксипропил- β -циклодекстрина. Концентрация красителя составляла 0,025 г/л, соотношение краситель:CD – 1:1. На основании спектров отражения окрашенных образцов, полученных на спектрофотометре модели YS 3010 в области длин волн и от 400 до 700 нм с использованием функции Гуревича-Кубелки-Мунка были рассчитаны спектры поглощения красителя на целлюлозном волокне (см. рисунок).



Спектры поглощения красителя Судан III на целлюлозном волокне

Полученные спектральные кривые повторяют тенденцию, отмеченную в водном растворе – исходный краситель практически не закрепляется на волокне, материал имеет неровную окраску, а на спектре это выражается в виде «размытой», нечеткой полосы поглощения. В присутствии циклодекстринов, независимо от их вида уровень поглощения увеличивается, спектральная полоса приобретает четкую форму, характерную для цвета Судана III.

Соответственно можно говорить об образовании координационных соединений с участием β -циклодекстрина или гидроксипропил- β -циклодекстрина, благодаря которым краситель фиксируется на целлюлозном волокне.

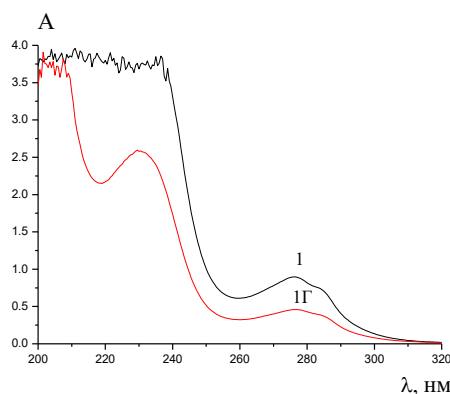
Работа выполнена с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2021-671).

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК ГИДРОКСИПРОПИЛ- β -ЦИКЛОДЕКСТРИНА НА СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НЕКОТОРЫХ КРАСИТЕЛЕЙ И ИНДИКАТОРОВ В РАСТВОРЕ

Н.Н. Куранова, Т.Р. Усачева, З.А. Асхабова, Е.Л. Владимирцева
 Ивановский государственный химико-технологический университет,
 г. Иваново, Россия
 oxt@isuct.ru

Абсорбционные спектры получены на двухлучевом сканирующем спектрофотометре Shimadzu UV-1800, при температуре 298,2 К с использованием стандартных кварцевых кювет на 10 мм для растворов фенолфталеина ($C = 0,005$ г/л) и раствора, содержащего ионы серебра ($C = 0,001$ г/л) и 1 мм для растворов активного красного ($C = 0,025$ г/л) и раствора красителя Судан III ($C = 0,025$ г/л). UV/Vis пропускная способность, скорость сканирования и интервал данных составляли 0,1 нм, 100 нм·мин⁻¹ и 0,5 нм, соответственно.

На рисунке приведен пример абсорбционных спектров растворов фенолфталеина и фенолфталеина с добавлением гидроксипропил- β -циклодекстрина.



Абсорбционные спектры водного раствора фенолфталеина (1) ($C = 0,025$ г/л) и раствора фенолфталеина ($C = 0,025$ г/л) с добавлением гидроксипропил- β -циклодекстрина ($C = 0,025$ г/л). $T = 298,2$ К

Как видим, добавление гидроксипропил- β -циклодекстрина приводит к гипохромному смещению полос поглощения. Раствор гидроксипропил- β -циклодекстрина в данной области длин волн не поглощает [1]. В случае красителей активного красного 6С, Судан III, а также ионов серебра ситуация аналогичная. Соответственно можно говорить об образовании координационных соединений с участием гидроксипропил- β -циклодекстрина.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Департамента экономического развития и торговли Ивановской области в рамках научного проекта № 20-43-370012.

1. Szejtli J. Introduction and general overview of cyclodextrin chemistry // Chem. Rev. 1998., V. 98., P.1743–1754.

СИНТЕЗ МЕЗО-ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИНАТА ФОСФОРА(V) С *П*-АМИНОФЕНИЛЬНОЙ ГРУППОЙ В КАЧЕСТВЕ АКСИАЛЬНОГО ЛИГАНДА

И.А. Ефимова¹, Е.А. Сафонова², Ю.Г. Горбунова^{2,3}, А.Ю. Цивадзе^{2,3}

¹Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, г. Москва, Россия

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

³Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, г. Москва, Россия
kot-tlova@mail.ru

Поиск подходов к получению веществ с настраиваемыми свойствами является одним из важных направлений современной химии. Ранее было показано, что варьирование аксиальных лигандов позволяет управлять свойствами порфиринов фосфора(V) [1]. В данной работе был разработан подход к синтезу ранее неопisanного порфирина фосфора(V) с *п*-аминофенольным аксиальным лигандом, а также методами ЯМР-спектроскопии установлен тип координации к

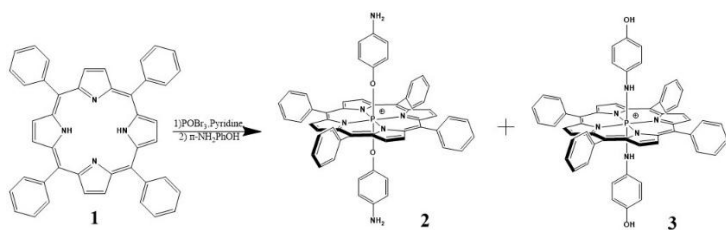


Рис. 1. Синтез порфиринов фосфора с *п*-аминофенольным лигандом

атому фосфора. Для получения целевого продукта, свободное основание тетрафенилпорфирина **1** вводили в реакцию с POBr_3 в пиридине, а по завершению реакции добавляли *п*-аминофенол (см. рисунок 1). В результате, после выделения была получена смесь продуктов, в ^{31}P ЯМР-спектре которой наблюдалось два сигнала в области -189,7 и -194,4 м.д, а в ^1H ЯМР-спектре наблюдалось 2 дублета β -пиррольных протонов при 8,98 и 8,91 м.д. Было выдвинуто предположение, что в результате реакции образовалось 2 продукта, отличающихся способом координации *п*-аминофенольного лиганда. Подобные соединения в литературе не описаны, и однозначно интерпретировать положения сдвигов протонов аксиальных лигандов для **2** и **3** оказалось затруднительно.

Чтобы установить природу преобладающего продукта после его выделения и очистки был проанализирован ^1H - ^{15}N HMBC спектр (см. рисунок 2). Более слабый сигнал в ^{15}N ЯМР-спектре около 200 м.д. коррелирует с дублетом β -пиррольных протонов порфиринового

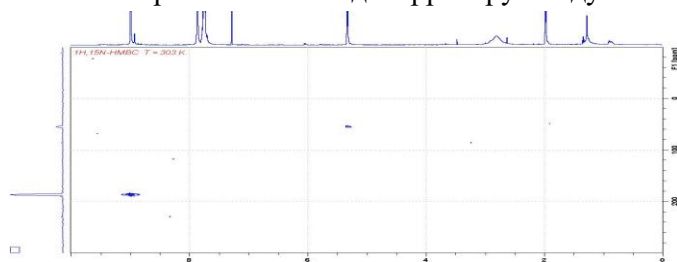


Рис. 2. ^1H - ^{15}N HMBC спектр смеси

кольца. При этом меньший по интенсивности сигнал аминогруппы, смещенный в область более сильного поля, коррелирует с дублетом при 5,55 м.д., предположительно соответствующий *м*-Н-фенильной группы аксиального лиганда. Поскольку в HMBC ЯМР-спектре гетероядерные корреляции определяются на расстоянии до 2–3 связей, аксиальный лиганд в преобладающем продукте реакции координирован через O, а аминогруппа располагается в *п*-положении (продукт **2**). Таким образом, было установлено, что в результате реакции (см. рисунок 1.) преобладающим продуктом является **2**, представляющий интерес как потенциальный молекулярный pH-чувствительный переключатель.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда (№19-13-00410).

1. Meshkov I.N., Bulach V., Gorbunova Yu.G., Gostev F.E., Nadtochenko V.A., Tsivadze A.Yu., Hosseini M.W. Tuning photochemical properties of phosphorus(V) porphyrin photosensitizers // Chemical Communications. 2017., V. 71., I. 53., P. 9918–9921.

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ КАПСУЛ КОМПЛЕКСА ЛАНТАНОИДА ПОКРЫТОГО ПОЛИМЕРОМ МЕТОДОМ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ФЛЮИДНОГО РАСТВОРИТЕЛЯ

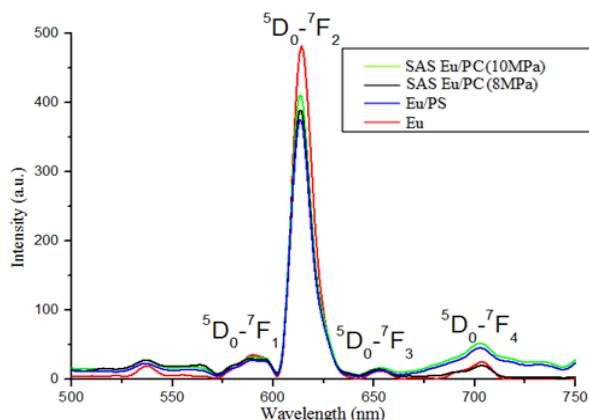
**В.В. Осипова, И.Ш. Хабриев, В.Ф. Хайрутдинов, Ф.М. Гумеров,
Ю.Г. Галяметдинов**

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

Технологии сверхкритических флюидов предлагают альтернативу традиционным методам синтеза металлосодержащих наноматериалов. Физико-химические свойства композитов могут изменяться легирующими материалами. В последнее время в качестве добавок применяются наночастицы Au, Ag и TiO_2 , углеродные нанотрубки и квантовые точки [1]. Лантаноиды с дискретной и полимерной структурой обладают уникальными физико-химическими свойствами и вызывают значительный интерес в связи с перспективностью их использования в качестве молекулярных материалов в различных областях оптики, магнетизма, сорбции, сенсорики.

Целью данной работы является изучение возможности получения капсул и микропорошка поликарбоната (PC), содержащего комплекс $\text{Eu}(\text{CPDK } 3\text{-}5)\text{3Phen}$ с использованием сверхкритических флюидных технологий и сверхкритического диоксида углерода (критическая температура 31°C и давление и 7,3 МПа).

Для получения наночастиц поликарбоната, допированного комплексом $\text{Eu}(\text{CPDK } 3\text{-}5)\text{3Phen}$ был использован метод SAS (Supercritical anti-Solutions) с жидкостным уловителем. Вначале осуществляется процесс растворения поликарбоната в хлороформе. Затем этот раствор смешивается с раствором комплекса. Содержание полимера в растворе составило 5% мас., а комплекса $\text{Eu}(\text{III})$ 1% мас. по отношению к PC. Диспергирование поликарбоната проводилось при нескольких давлениях. Минимальный разброс по размерам капсул получен при давлении 8 МПа.



Спектры люминесценции комплекса $\text{Eu}(\text{III})$,
PC/Eu, PC/Eu после SAS

Спектры люминесценции регистрировались в спектральном диапазоне 500–750 нм с длиной волны 330 нм (см. рисунок). Наиболее интенсивный пик люминесценции с максимумом на 613 нм соответствует $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ переходу во всех образцах. Установлено увеличение интенсивности люминесценции и времени жизни люминесцентного свечения капсул поликарбоната, легированного люминофором, после обработки сверхкритическими флюидами на 4%.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 18-03-00112-П.

1. Kurilov A.D., Chausov D.N., Osipova V.V., Kuchеров R.N., Belyaev V.V., Galyametdinov Y.G. Highly luminescent nanocomposites of nematic liquid crystal and hybrid quantum dots CdSe/CdS with ZnS shell // Journal of Molecular Liquids. 2021., V. 339., P. 1167472.

ТЕМ И EDX ИССЛЕДОВАНИЕ АТОМНОЙ СТРУКТУРЫ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСОВЫХ 2D КРИСТАЛЛОВ MnPS_3

И.В. Панков, А.В. Скиданенко, А.А. Цатурян

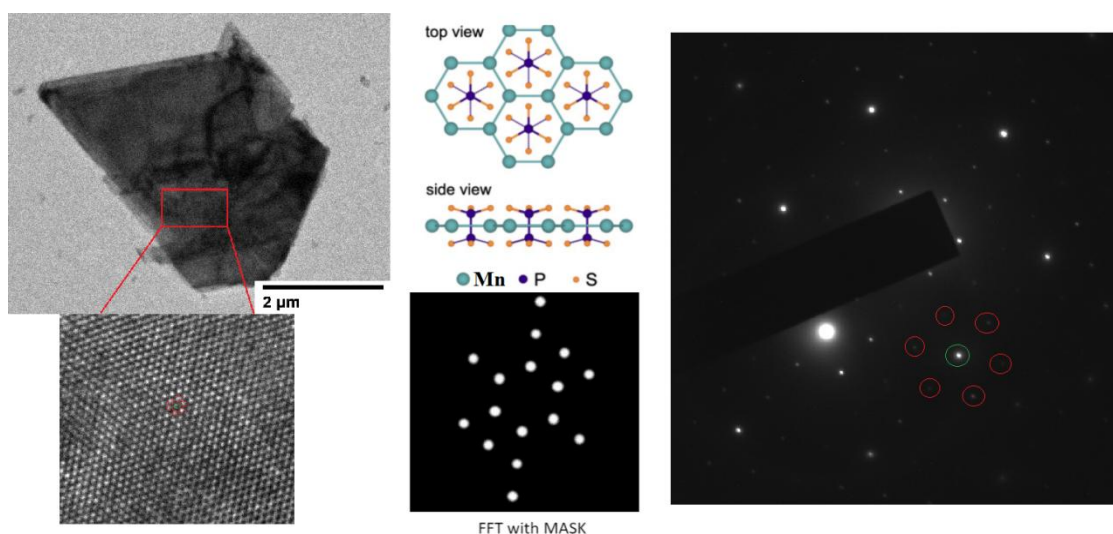
*Южный федеральный университет, г. Ростов-на-Дону, Россия
ipankov@sfedu.ru*

Двумерные (2D) материалы находятся в авангарде современных исследований в области физики твердого тела и материаловедения. После открытия уникальных электронных свойств графена значительное количество экспериментальных и теоретических исследований привело к глубокому пониманию структурных и электронных свойств этих материалов, а также различных систем на их основе.

В данной работе представлены результаты исследования слоистых кристаллов MnPS_3 методами сканирующей электронной микроскопии (SEM), просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (HRTEM), электронной дифракции в выбранной области (SAED), а также энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX).

Кристаллы были выращены методом химической транспортной реакции (CVT), а для получения ТЕМ снимков в поперечном срезе с помощью метода сфокусированного ионного пучка (FIB) были подготовлены ламели толщиной 75 нм.

Полученные спектроскопические данные подтвердили количественный и качественный состав кристаллов MnPS_3 , с помощью HRTEM удалось получить снимки атомного разрешения кристалла в двух ориентациях (вид сверху и вид сбоку), а с помощью анализа результатов SAED удалось получить межатомные расстояния и сопоставить результаты с данными DFT моделирования.



Проведенное исследование представляет собой систематическое изучение данных электронной спектроскопии, позволяющее понять электронную структуру различных Ван-дер-Ваальсовых слоистых кристаллов, что имеет первостепенное значение для дальнейших исследований, дающих прочную основу в понимании транспортных, оптических и каталитических свойств подобных систем.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования, грант № 0852-2020-0019. HRTEM измерения проведены в ЦКП ЮФУ «Высокоразрешенная электронная микроскопия».

**К ВОПРОСУ ВОЗМОЖНОСТИ СОЗДАНИЯ ТЕСТ-СИСТЕМ
ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ УРОВНЯ КОРРОЗИОННОЙ АГРЕССИВНОСТИ
ВОДНЫХ СРЕД**

Е.И. Цыб¹, Н.Н. Петров^{1,2}

¹*Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия*

²*ООО «Интеллектуальные композиционные решения», г. Краснодар, Россия
ekaterina.tsyb@mail.ru*

Основным оборудованием, корродирующим при эксплуатации систем транспорта, добычи и хранения нефти и газа, являются трубопроводы и стальные резервуары [1]. Одним из важнейших факторов снижения надежности промышленных трубопроводов является воздействие на металл их внутренней поверхности перекачиваемых углеводородных сред, содержащих коррозионно-активные компоненты, например, CO₂, H₂S [2]. Несмотря на то, что все трубопроводы подлежат комплексной защите, потери от коррозии превосходят остальной ущерб, связанный с их работой. На сегодняшний день не существует простой однокритериальной количественной системы оценки уровня коррозионной опасности промышленных сред.

Теоретические предпосылки позволяют нам заключить, что решение здесь возможно на стыке таких дисциплин как теория коррозии металлов, химия хромофоров и электрохимия.

Немаловажным аспектом создания таких тест-систем является развитие подходов к применению аналитических наносистем увеличивающих эффективность электронного переноса световой энергии при изменении условий среды.

Нами на основании многофакторного эксперимента выявлены особенности и установлен параметр водной среды, который может являться индикативным количественным показателем коррозионной опасности промышленных сред, а также изучаются способы его детектирования.

1. Panyushkin V., Petrov N., Sokolov M., Bukov N. Highly efficient hybrid protective materials for technically complicated systems in natural aggressive conditions. // Handbook of Ecomaterials. Cham.: Springer. 2019., P. 3287–3346.

2. Чухарева Н.В., Абрамова Р.Н., Болсуновская Л.М. Коррозионные повреждения при транспорте скважинной продукции: методические указания. Томск: Изд-во ТПУ, 2009., 250 с.

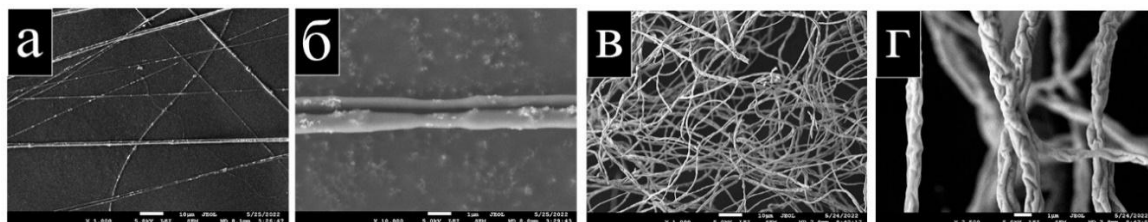
МАГНИТОАКТИВНЫЕ ВОЛОКНА НА ОСНОВЕ $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ И Fe_3O_4 , ПОЛУЧЕННЫЕ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОФОРМОВАНИЯ

Р.П. Якупов, В.Ю. Бузько, С.Н. Иванин, В.Т. Панюшкин
 Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия
 yakupov@sfsu.ru

Среди известных магнитных материалов магнитные волокна вызывают особый интерес благодаря своей анизотропной природе [1]. Магнитные волокна демонстрируют значительное улучшение многих свойств, наиболее выраженными из которых являются гибкость, большая удельная поверхность, намагниченность насыщения и коэрцитивная сила [2]. В настоящее время один из популярных методов получения волокон – это электроформование волокна из раствора [3] при помощи высокой разницы потенциалов между формовочным и осадительным электродами.

В рамках данной работы была разработана принципиальная схема устройства, основанная на последовательном преобразовании бытового переменного напряжения в постоянное регулируемое 12В–36В, и, далее, в постоянное высоковольтное напряжение 15–45 кВ. Наилучшие результаты показало устройство с использованием в его основе высокоэффективного двухтактного резонансного генератора.

Были получены волокна из водного раствора поливинилового спирта (ПВС) и водной дисперсии наноразмерных частиц магнетита Fe_3O_4 средним размером около 18 нм. Композитные магнитные волокна имеют средний диаметр около 300 нм с включениями в виде агломерированных наночастиц магнетита. Агломерация наночастиц магнетита связана с отсутствием предварительной обработки формовочного раствора. Также были получены магнитные керамические ферритовые волокна $\text{Zn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ из формовочного водного раствора прекурсора глицинатного геля и смеси ПВС и поливинилпирролидона с последующим отжигом при температуре 700 °С в течение 2 часов. Полученные волокна имеют диаметр около 900 нм (см. рисунок).



Микрофотографии (растровая электронная микроскопия) полученных волокон магнетита (а, б) и никель-цинкового феррита (в, г)

1. Chi X., Pan W., Tan G., Li F., Wang J. Method for analyzing the magnetic anisotropy in non-aligned Fe nanofibers via electrospinning // *Materials Letters*. 2012., V. 82., P. 78–81.
2. Chen X., Cheng L., Li H., Barhoum A., Zhang Y., He X., Yang W., Bubakir M.M., Chen H. Magnetic nanofibers: unique properties, fabrication techniques, and emerging applications // *Chemistry Select*. 2018., V. 3., P. 9127–9143.
3. Jia Y., Yang C., Chen X., Xue W., Hutchins -Crawford H.J., Yu Q., Topham P., Wang L. A review on electrospun magnetic nanomaterials: methods, properties and applications // *Journal of Materials Chemistry*. 2021., P. 9.

РЕНТГЕНОВСКАЯ ФОТОЭЛЕКТРОННАЯ И XANES СПЕКТРОСКОПИЯ ПОЛИТИТАНАТОВ КАЛИЯ ИНТЕРКАЛИРОВАННЫХ ИОНАМИ КОБАЛЬТА**О.Ю. Грапенко¹, А.В. Козинкин¹, В.Г. Власенко¹, Л.А. Максимова²**¹*НИИ физики Южного федерального университета, г. Ростов-на-Дону, Россия*²*Саратовский государственный технический университет, г. Саратов, Россия
grapenko@sfnedu.ru*

Полититанаты калия (ПТК) представляют собой группу соединений имеющих слоистую структуру, сформированную спаренными титан-кислородными октаэдрами. Синтезированные голандитоподобные твердые растворы по методике [1], модифицированные в водных растворах солей переходных металлов, обладают уникальными функциональными свойствами (CDC – диэлектрики, обладающие колоссальной диэлектрической проницаемостью и фотокаталитическими свойствами), что определяет актуальность исследования их электронного строения. Конкретно был исследован уточненный по данным РФЭС состав модифицированного ПТК с внедренными ионами кобальта – $K_{1.2}Co_{0.6}Ti_{7.4}O_{16}$, далее ПТК-Со.

Рентгеновские фотоэлектронные 2р-спектры титана, кобальта и 1s-спектры кислорода ПТК-Со с внедренными ионами кобальта были получены на многофункциональном рентгеновском микрозонде ESCALAB 250 с рентгеновской трубкой, использующей Al K α -излучение (1486,6 эВ). Спектры откалиброваны по линии 1s углерода (285 эВ), энергетическое разрешение спектров 0,6 эВ. XANES спектры СоК-края поглощения получены на станции структурного материаловедения НИЦ «Курчатовский институт» г. Москва в режиме флуоресценции с энергией электронного пучка 2,5 ГэВ и токе до 130 мА.

В 2р-спектрах титана ПТК, до их модификации ионами кобальта, присутствуют пики, соответствующие как состоянию Ti(4+) (более интенсивный пик), так и состоянию Ti(3+). В исследованном соединении ПТК-Со в 2р-спектрах титана проявляется только 4-х валентный титан Ti(4+). То есть, после интеркалирования ПТК ионами кобальта трехвалентные состояния атомов титана не наблюдаются.

В O1s-спектрах ПТК-Со, в отличие от O1s-спектров немодифицированных ПТК, где присутствуют 3 состояния кислорода, проявляется только кислород, принадлежащий соединениям ПТК (вклад от TiO₂).

Спектры Со2р ПТК-Со по своей форме и энергетическому положению, а также по наличию сателлита переноса заряда, указывают на тот факт, что ионы кобальта при внедрении в матрицу ПТК находятся в промежуточном состоянии окисления близком к состоянию атомов кобальта в Со₃O₄.

Исследование XANES СоК-краев поглощения ПТК-Со, полититаната калия интеркалированного ионами кобальта, и стандартов Со₃O₄, СоО позволяет уточнить вывод о степени окисления атомов кобальта в ПТК-Со. Энергетическое положение рентгеновского СоК-края поглощения свидетельствует о том, что в исследуемом ПТК-Со степень окисления атомов кобальта близко к Со₃O₄.

Работа выполнена при финансовой поддержке ЮФУ (проект № ВнГр-07/2020-01-ИФ).

1. Sanchez-Monjaras, T., Gorokhovskiy A.V., Escalante-Garcia J.I., Molten salt synthesis and characterization of potassium polytitanate ceramic precursors with varied TiO₂/K₂O molar ratios // J. Am. Ceram. Soc. 2008., V. 91., № 9., P. 3058–3065.

ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ ПОЛИТИТАНАТОВ КАЛИЯ С РАЗНЫМ СОДЕРЖАНИЕМ НИТРАТА И ГИДРОКСИДА КАЛИЯ В СЫРЬЕВЫХ СМЕСЯХ ПРИ СИНТЕЗЕ**О.Ю. Грапенко¹, А.В. Козинкин¹, Н.О. Морозова², А.А. Чепель²**¹¹*НИИ физики Южного федерального университета, г. Ростов-на-Дону, Россия*²*Саратовский государственный технический университет, г. Саратов, Россия
grapenko@sfnedu.ru*

Полититанаты калия (ПТК), представляют собой наноструктурированные порошки твердых растворов, имеющих слоистую структуру, сформированную спаренными титан-кислородными октаэдрами. ПТК являются фотокатализаторами очистки воды, что определяет актуальность исследования их электронного строения. Синтезированные по методике [1] порошки имеют приблизительно одинаковый химический состав, характеризуемый мольным отношением $[\text{TiO}_2]:[\text{K}_2\text{O}] = 4,0 \pm 0,1$.

В зависимости от массового содержания компонентов в использованных сырьевых смесях (в ат. %), были получены следующие образцы: ПТК–(TiO_2 -30%, KOH -70%), ПТК2–(TiO_2 -30%, KOH -50%, KNO_3 -20%) и ПТК3–(TiO_2 -30%, KOH -30%, KNO_3 -40%). То есть в образце ПТК1 на стадии синтеза нитрат калия отсутствует, а в ПТК2 и ПТК3 присутствует в концентрациях 20% и 40% соответственно. Следует отметить, что вариации содержания $[\text{KNO}_3]$ в сырьевых смесях при синтезе влияют на каталитическую активность получаемых ПТК. В связи с чем важно установить возможные различия в электронном строении ПТК1, ПТК2 и ПТК3. Были получены и проанализированы рентгеновские фотоэлектронные спектры ПТК1–ПТК3 синтезированных в различных условиях, а именно 2р-спектры титана, 1s-спектры кислорода. Исследования проводились на многофункциональном рентгеновском микронде ESCALAB 250 с Al $K\alpha$ -излучением (1486,6 эВ). Энергии связи были прокалиброваны по 1s-линии углерода (285 эВ), энергетическое разрешение 0,6 эВ определено по линии серебра 3d (5/2).

При рассмотрении 2р-спектров Ti исследуемых ПТК1–ПТК3, которые отличались отсутствием или наличием нитрата калия на стадии синтеза, валентности Ti(+4) проявляется во всех исследуемых соединениях, а Ti(2+) только в ПТК1 в котором нитрат калия на стадии синтеза отсутствовал. Установлено, что увеличение доли нитрата калия в сырьевых смесях системы TiO_2 - KOH - KNO_3 при синтезе ПТК приводит к существенному уменьшению содержания трехвалентного титана. При отсутствии нитрата калия в сырьевых смесях (образец ПТК1) содержание Ti(3+) составляет 22 ат. %, при 20% нитрата калия (образец ПТК2) концентрация Ti(3+) уменьшается до 16 ат. %, а при 40% нитрата калия (образец ПТК3) – уменьшается до 4 ат. %. Таким образом впервые установлено, что увеличение содержания нитрата калия в сырьевых смесях при синтезе ПТК, снижающее окислительную активность расплава, приводит к уменьшению содержания Ti(3+) в ПТК и влияет на каталитическую активность ПТК.

В O1s-спектрах всех исследуемых ПТК1–ПТК3 кроме кислорода, принадлежащего соединениям ПТК (вклад от TiO_2), наблюдаются небольшие примеси адсорбированного кислорода поверхностных MeOH-групп и адсорбированной воды в соотношении: $82,6 \pm 0,4$ ат. %, $14,0 \pm 0,6$ ат. % и $3,3 \pm 0,4$ ат. % соответственно.

Работа выполнена при финансовой поддержке ЮФУ (проект № ВнГр-07/2020-01-ИФ).

1. Sanchez-Monjaras T., Gorokhovskiy A.V., Escalante-Garcia J.I., Molten salt synthesis and characterization of potassium polytitanate ceramic precursors with varied $\text{TiO}_2/\text{K}_2\text{O}$ molar ratios // J. Am. Ceram. Soc. 2008., V. 91., I. 9., P. 3058–3065.

МОДЕЛИРОВАНИЕ АДсорбЦИИ УГЛЕВОДОРОДОВ НА ПОВЕРХНОСТИ БАЗИСНОЙ ГРАНИ ГРАФИТА НА ОСНОВЕ РАСЧЕТНЫХ ПАРАМЕТРОВ АТОМ-АТОМНЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ

А.С. Лекомцев

Волгоградский кооперативный институт, г. Волгоград, Россия

a-lek@mail.ru

Моделирование адсорбционных процессов методом атом-атомных потенциалов (ААП) требует знания параметров парных межатомных потенциалов [1], получаемых посредством некоторых теоретически обоснованных схем расчета с последующей подгонкой полученных величин под экспериментальные адсорбционные данные [2].

Обычно ААП представляют [2] в форме Бакингема-Корнера, а его коэффициенты оценивают: C_1 – по формуле Кирквуда-Мюллера, C_2 – по формуле Маргенау, B – через остальные коэффициенты и равновесное расстояние r_0 взаимодействующих атомов. Коэффициенты C_1 и C_2 в этих формулах получают на основе значений поляризуемости и диамагнитной восприимчивости атомов с учетом их окружения, рассчитанных по общепринятым аддитивным схемам [3].

Соотнесение результатов применения расчетных и «экспериментальных» (подгоночных) параметров потенциалов требует отдельного изучения.

В качестве опорных величин при этом целесообразно использовать данные по адсорбции предельных и ароматических углеводородов на поверхности графитированной термической сажи, т.к. они лишены резкого влияния вклада гетероатомов и являются чувствительным индикатором при оценке возможности использования различных вариантов расчетных ААП.

Проведенное нами исследование показало, что параметры адсорбции как предельных, так и ароматических углеводородов, вычисленные с использованием «расчетных» коэффициентов ААП, хорошо согласуются с соответствующими значениями, полученными на базе «экспериментальных» величин [4]. Объединение этих результатов позволяет утверждать, что наблюдается единая зависимость для углеводородов указанных классов. Так, энергии адсорбции (как максимальная, так и средняя) на базисной грани графита для различных углеводородов, полученные посредством «расчетных» коэффициентов ААП, тесно коррелируют ($n = 24$, $R^2 = 0,996$) с соответствующими величинами, рассчитанными на базе «экспериментальных» коэффициентов.

Полученные результаты подтверждают возможность использования при моделировании адсорбционных процессов потенциалов межатомных взаимодействий, рассчитанные на основе аддитивных значений поляризуемости и диамагнитной восприимчивости атомов с учетом их окружения.

1. Эварестов Р.А., Бандура А.В. Компьютерное моделирование адсорбции молекул воды на поверхности кристаллических оксидов титана, олова, циркония и гафния // Рос. хим. ж. 2007., Т. 51., № 5., С 149–158.

2. Авгуль Н.Н., Киселев А.В., Пошкус Д.П. Адсорбция газов и паров на однородных поверхностях. М.: Химия. 1975., 384 с.

3. Равдель А.А., Пономарева А.М. Краткий справочник физико-химических величин. 8-е изд. -Л.: Химия., 1983., 231 с.

4. Лекомцев А.С. Оценка межмолекулярного взаимодействия на основе расчетных параметров атом-атомных потенциалов // Материалы VI Всероссийского симпозиума «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии» с международным участием. Краснодар. 2021., С. 26.

**ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА СТАБИЛИЗАЦИИ НАНОЧАСТИЦ СИЛИКАТА
МАРГАНЦА НЕЗАМЕНИМЫМИ АМИНОКИСЛОТАМИ**

Д.Г. Маглакелидзе, А.А. Блинова, М.А. Тараванов, П.С. Леонтьев, М.А. Ясная
Северо-Кавказский федеральный университет, г. Ставрополь, Россия
ogonioc2015@mail.ru

Марганец – это эссенциальный микроэлемент, который необходим для регуляции и функционирования нейрохимических процессов в нервной системе человека, а также играет важную роль в метаболизме клеток [1]. В совокупности с таким элементом как кремний, эти нутриенты участвуют в росте и развитии различных тканей человека. Таким образом, наночастицы силиката марганца способны стать эффективным источником элементов *Mn* и *Si* для живых организмов. Ввиду перспективного применения данного материала, целью работы стало изучение процесса стабилизации наночастиц силиката марганца незаменимыми аминокислотами.

Наночастицы силиката марганца ($MnSiO_3$) синтезировали методом химического осаждения в водной среде. В качестве прекурсора марганца использовали ацетат марганца ($Mn(CH_3COO)_2$), а в качестве осадителя – силикат натрия (Na_2SiO_3). Стабилизаторами являлись аминокислоты: *L*-треонин, *L*-лизин, *L*-цистеин, *L*-изолейцин, *L*-валин, *L*-гистидин и *L*-метионин. На первом этапе с помощью метода точной навески готовили растворы силиката натрия и ацетата марганца с концентрацией 0,8 М. Далее, в раствор силиката натрия добавляли 0,27% масс. стабилизатора. На следующем этапе в систему добавляли раствор прекурсора марганца. Полученные золи отмывали методом декантации дистиллированной водой с помощью центрифуги до $pH = 7$. Далее, отмывые осадки высушивали в сушильном шкафу при температуре 80 °С.

Полученные образцы наночастиц силиката марганца исследовали методом инфракрасной спектроскопии на спектрометре ФСМ-1201. Анализ результатов показал, что взаимодействие стабилизатора с частицей силиката марганца происходит через заряженные amino- и карбоксильные группы, которое сопровождается падением интенсивности полос колебаний этих групп в ИК-спектре.

Далее изучали структуру и фазовый состав наночастиц $MnSiO_3$. Микроструктуру полученных образцов определяли методом сканирующей электронной микроскопии на приборе *MIRA3-LMH*. Также исследовали фазовые переходы образцов силикатамарганца, стабилизированных аминокислотами. Исследование проводили с помощью методов дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрии на приборе *NETZSCH STA 449 F5 Jupiter* [2].

Таким образом, в ходе работы исследовали физико-химические свойства и микроструктуру наночастиц силиката марганца, стабилизированного аминокислотами. В дальнейшем планируется провести исследования фазового состава, кристалличности и химико-биологических свойств полученного материала.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Совета по грантам Президента Российской Федерации (проект СП-476.2022.4).

1. Маглакелидзе Д.Г. и др. Моделирование стабилизации наноразмерного метаксидроксида марганца цистином // «Физико-химическая биология»: материалы VIII международной научной интернет-конференции. 2020., С. 15.

2. Ясная М.А. и др. Исследование влияния молекулярной массы полиэтиленгликоля на термические превращения наноразмерного оксида меди // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. №. 13., С. 937–946.

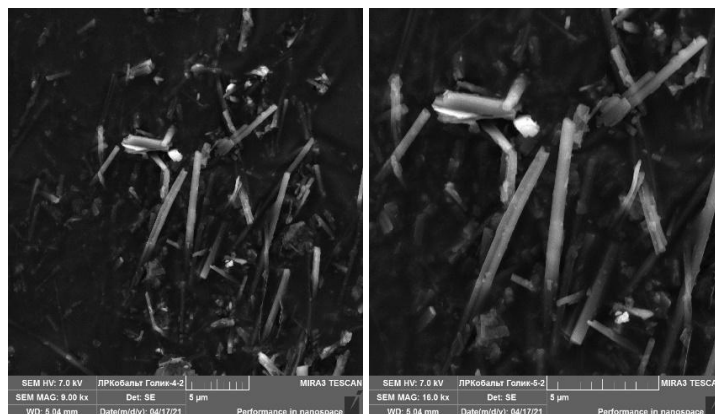
ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСА B_2 -Co-Lis МЕТОДОМ РАСТРОВОЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ

А.Б. Голик, А.В. Блинов, А.А. Гвозденко, А.А. Блинова, Д.Г. Маглакелидзе
Северо-Кавказский федеральный университет, г. Ставрополь, Россия
lexgooldman@gmail.com

Микроэлементы – важная составляющая жизни любого живого организма, они выполняют свои специфические функции, а их отсутствие или недостаток влекут за собой сбои в работе жизненно важных систем [1]. Кобальт – эссенциальный микроэлемент, участвующий в кроветворении, формировании центральной и периферийной нервной системы, необходим для работы ферментативных систем, а также печени [2].

Целью данной работы было исследование комплекса кобальта, аминокислоты *L*-лизина и витамина B_2 методом растровой электронной микроскопии.

Исследования проводились на сканирующем электронном микроскопе *MIRA-LMH* с системой определения элементного состава *AZtecEnergy Standart / X-max 20* (стандарт) производства фирмы *Tescan*. В результате получены микрофотографии комплекса B_2 -Co-Lis (см. рисунок).



Микрофотографии комплекса B_2 -Co-Lis

Анализ показал, что комплекс кобальта, аминокислоты и витамина имеет форму игл, длиной до 3 мкм, шириной от 90 до 600 нм. В дальнейшем планируется разработка и исследование комплекса кобальта с витамином и другими эссенциальными аминокислотами – валин, изолейцин, лейцин, метионин, треонин, триптофан и фенилаланин.

Работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам Президента Российской Федерации (проект МК-478.2022.5).

1. Blinov A. V. et al. Investigation of the influence of zinc-containing compounds on the components of the colloidal phase of milk // *Arabian Journal of Chemistry*. 2021., V. 14., № 7., P. 103229.
2. Магомедов А.М., Мишкевич Э.Ю., Рашидова Г.М. Целесообразность обогащения овощемясных колбас эссенциальными микроэлементами // *Повышение качества и безопасности пищевых продуктов*. 2018., С. 76–78.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПАРАМЕТРОВ СИНТЕЗА
НА ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЙ РАДИУС МИЦЕЛЛ
НАНОЭМУЛЬСИЙ ВИТАМИНА А**

А.В. Блинов, А.А. Гвозденко, К.С. Сляднева, А.Б. Голик, Е.Д. Назаретова

*Северо-Кавказский федеральный университет, г. Ставрополь, Россия
gvozdenko.1999a@gmail.com*

Наноэмульсии – коллоидные системы, дисперсная фаза и дисперсионная среда которых представлены жидкостью; размер мицелл в подобных системах находится в диапазоне от 1 до 100 нм. Наноэмульсии могут быть использованы в различных областях науки и техники: в фармацевтике, парфюмерно-косметической промышленности, лакокрасочной промышленности, пищевой промышленности, медицине и т.д. [1–3].

Для исследования влияния параметров синтеза на гидродинамический радиус мицелл наноэмульсий витамина А проводили многофакторный эксперимент. В качестве входных параметров рассматривали скорость перемешивания (от 3000 до 22500 об/мин), время перемешивания (от 30 до 270 с), концентрацию дисперсной фазы (от 1 до 10%), концентрацию витамина А в дисперсной фазе (от 30 до 70%). В качестве выходного параметра был выбран гидродинамический радиус мицелл в полученных эмульсиях. Гидродинамический радиус мицелл определяли методом динамического рассеяния света на установке *Photocor-Complex* (Antek-97, Россия). В качестве солюбилизатора для синтеза наноэмульсий витамина А использовали Полисорбат 80. Статистическая обработка полученных данных проводилась в программе *Statistica 12.0*.

Анализ полученных гистограмм распределения по размерам показал, что во всех образцах наблюдается мономодальное распределение по размерам. Наименьший гидродинамический радиус мицелл в полученном образце наноэмульсий составляет 5 нм, наибольший – 613 нм.

Установлено, что увеличение концентрации дисперсной фазы, концентрации витамина А в дисперсной фазе и времени перемешивания приводит к нелинейному увеличению гидродинамического радиуса мицелл наноэмульсий витамина А. Минимум гидродинамического радиуса наблюдается при концентрации дисперсной фазы от 1,5 до 4%; при концентрации витамина А в дисперсной фазе от 15 до 35%; при времени перемешивания от 35 до 120 с. В случае со скоростью перемешивания наблюдается обратная зависимость: увеличение данного параметра приводит к нелинейному уменьшению гидродинамического радиуса мицелл наноэмульсий витамина А с экстремумом в области от 15000 до 20000 об/мин.

Работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам Президента Российской Федерации (проект МК-478.2022.5).

1. Barradas, T.N., de Holanda e Silva, K.G. Nanoemulsions of essential oils to improve solubility, stability and permeability: a review // *Environmental Chemistry Letters*. 2021., V. 19., № 2., P. 1153–1171.

2. Chellapa P., Ariffin F.D., Eid A.M., Almahgoubi A.A., Mohamed A.T., Issa, Y.S., Elmarzughi, N.A. Nanoemulsion for cosmetic application // *European Journal of Biomedical and Pharmaceutical Sciences*. 2016., V. 3., № 7., P. 8–11.

3. Гутнова Т.С., Компанцев Д.В., Гвозденко А.А., Блинов А.В., Крамаренко В.Н. Нанокapsулирование витамина D // *Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология*. 2021., Т. 64., № 5., С. 98–105.

**СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ
ЕВРОПИЯ(III) С β -ЦИКЛОДЕКСТРИНОМ И АРОМАТИЧЕСКИМИ
АМИНОКИСЛОТАМИ*****С.С. Хасаева, В.Т. Панюшкин****Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия
justchemist@mail.ru*

Химия комплексных соединений циклодекстринов (ЦД), несомненно, является одним из перспективных направлений современной супрамолекулярной химии [1]. Интерес к таким соединениям вызван уникальными свойствами, которыми могут обладать синтезированные сложные соединения. Весьма актуальным является прикладное направление – фарминдустрия [2]. Чаще всего изучаются бинарные системы ЦД–гость, в том числе и с аминокислотами. В работах, где рассмотрены тройные системы, в качестве третьего компонента, как правило, используют относительно небольшие молекулы, однако и в этом случае тройные системы ион металла–гость–ЦД, являются редким исключением. Ранее нами исследовано взаимодействие в системе ион лантанида–аминокислота– β -ЦД в водном растворе методом ЯМР-спектроскопии в зависимости от pH раствора и концентрации иона лантанида. Вместе с тем очевидна необходимость получения твёрдых супрамолекулярных комплексных соединений лантанидов в частности с аминокислотами, что необходимо при разработке векторных систем доставки лекарственных препаратов.

Синтезированы твердые бинарные и тройные комплексные соединения Eu(III) с ароматическими аминокислотами (L-фенилаланин, L-тирозин, L-риптофан). Синтез комплексов осуществлялся взаимодействием хлорида европия(III) с аминокислотами в смеси вода–этанол с последующим выпариванием; твердый остаток промывали абсолютным этанолом и высушивали в вакуум-эксикаторе. Состав комплексов $\text{EuL}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Далее путем смешивания в эквимольных соотношениях бинарного комплекса с β -циклодекстрином (β -ЦД) получали тройные комплексы $\text{EuL}_3 \cdot \beta\text{-ЦД} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 2\text{--}8$).

Строение и свойства комплексных соединений изучены методами термогравиметрического анализа, ИК-спектроскопии, рентгенофазового анализа и люминесцентной спектроскопии. Полученные результаты физико-химических исследований подтверждают состав и строение полученных соединений. В частности, выдвинуто предположение о том, что при формировании тройного комплексного соединения лиганд (аминокислота) – «гость» входит в полость β -циклодекстрина – «хозяина» ароматической частью и сохраняется там за счет водородных связей; при этом координация с ионом Eu^{+3} осуществляется за счет карбоксильной группы (COO^-), которая находится за пределами полости β -циклодекстрина.

1. Папезжук М.В., Волынкин В.А., Панюшкин В.Т. Строение и свойства функционализированных циклодекстринов и комплексных соединений на их основе // Известия Академии наук. Серия химическая. 2022., №3., С. 430–442.

2. Isaeva E.L., Khasaeva S.S., Aslambekova E.R, Panyushkin V.T. Supramolecular compounds of β -cyclodextrins as a material for the pharmaceutical industry // AHMST International Symposium "Engineering and Earth Sciences: Applied and Fundamental Research". 2019., V. 1., P. 183–190.

СЕКЦИЯ

**ЯМР- И ЭПР-СПЕКТРОСКОПИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ
СОЕДИНЕНИЙ**

**МОЛЕКУЛЯРНОЕ СТРОЕНИЕ АЗОЛОВ, СОДЕРЖАЩИХ БИОЛОГИЧЕСКИ
АКТИВНЫЙ ГЕТЕРОЦИКЛ, И ИХ КОМПЛЕКСОВ ПО ДАННЫМ
СПЕКТРОСКОПИИ ЯМР**

В.К. Воронов

Иркутский национальный исследовательский технический университет,

г. Иркутск, Россия

vladim.voronov1945@yandex.ru

Пятичленные гетероциклические соединения, содержащие в цикле два или три атома азота, чрезвычайно распространены в природе. Они играют важную роль в биологических процессах и нашли разнообразное применение в медицине и технике. Так соединения, включающие пиразольный и имидазольный циклы, используются в качестве лекарственных препаратов и обладают широким спектром биологической активности. Среди них найдены регуляторы роста растений, дефолианты, гербициды, гипотензивные препараты. Это общепринятые представления, объясняющие, в частности, неослабевающий интерес исследователей к производным имидазола, пиразола и триазола, а также к их комплексам с солями переходных металлов и различными электроноакцепторами. Данная заинтересованность во многом определяется необходимостью расширения ассортимента биологически активных соединений как основы получения новых лекарственных препаратов. Значимый вклад в этом направлении сделан Иркутским институтом химии Сибирского отделения РАН. В шестидесятых годах прошлого, двадцатого века в этом институте начались исследования химических и биологических свойств N-винилимидазолов и N-винилбензимидазолов под руководством профессоров Г.Г. Скворцовой и Е.С. Домниной. К этому времени указанные соединения были фактически совершенно не изучены. В последующие годы круг изучаемых различных производных азолов значительно расширился. Исследования соединений данного класса продолжаются и в настоящее время. Научным руководителем этих работ является академик РАН Б.А. Трофимов. В докладе будут представлены результаты многолетних исследований, выполненных с участием автора, строения и состава молекулярных (многоэлектронных) систем по спектрам ЯМР ^1H и ^{13}C . Ряд работ включал проведение квантово-химических расчетов. Изучалось пространственное и электронное строение молекул различных классов, содержащих в своем составе гетероатомы (такие, как азот, кислород, сера, кремний, фосфор), а также различные функциональные группы. Серия работ относится к изучению диамагнитных и парамагнитных координационных соединений. Записаны и проанализированы спектры ЯМР высокого разрешения нескольких десятков 1-замещенных производных азолов. Установлены области значений параметров спектров ЯМР – химических сдвигов и констант спин-спинового взаимодействия, включая величины дальних констант спин-спинового взаимодействия, характерные для азольного цикла и наиболее известных функциональных групп, входящих в состав замещенных имидазолов и пиразолов. Проведен анализ спектров ЯМР ^1H и ^{13}C растворов комплексов 1-винилимидазола с хлоридами марганца, кобальта, никеля и меди, а также с органилгалогенстанными $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SnX}$. Доказано, что в растворе парамагнитных комплексов 1-винилимидазола с хлоридами элементов первой переходной группы координирующий атом имеет октаэдрическое окружение, причем четыре молекулы лиганда занимают экваториальное положение.

ЯМР-ИССЛЕДОВАНИЕ ПОДВИЖНОСТИ ИОНОВ И РАСТВОРИТЕЛЯ В ЭЛЕКТРОЛИТАХ, ИСПОЛЗУЕМЫХ В СОВРЕМЕННЫХ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРАХ

В.В. Матвеев

*Санкт-Петербургский государственный университет, г. Санкт-Петербург, Россия
v.matveev@spbu.ru*

Представлен краткий обзор текущей литературы по составу и физико-химическим свойствам электролитов, применяемых в настоящее время в литий-ионных аккумуляторах (ЛИА), а также рассматриваемых как перспективные для следующих поколений ЛИА. Проанализированы имеющиеся данные о применении различных ветвей ЯМР для подтверждения состава электролита и подвижности компонентов на молекулярном уровне. Некоторые наиболее значимые примеры перечислены в таблице. Приведены также собственные результаты по тем же и аналогичным системам [2, 3].

Таблица

Список части электролитов, рассмотренных в докладе

электролит	комментарии
LiPF ₆ в алкилкарбонатах	Типичные электролиты для ЛИА, [1]
LiTFSI в водных и неводных растворах, LiOAc в воде, “water-in-salt” растворы	Новые электролиты для ЛИА с широким электрохимическим окном
[bmim] _m M(SCN) _n ИЖ и электролиты на их основе; M = Al ³⁺ , Hg ²⁺ и др.	Ионные жидкости (ИЖ) с комплексными металл-содержащими анионами
LiTFSI в ионной жидкости [bmprg]TFSI	Новый перспективный электролит, [3]

Из наиболее значимых результатов можно отметить:

- Для LiPF₆ в пропиленкарбонате (PC) методом двумерной гетероядерной спектроскопии (⁷Li-¹⁹F HOESY) показано образование ионных ассоциатов при концентрациях 2 моль/л.
- Для LiTFSI в сверхконцентрированных водных растворах электрохимическое окно расширяется за счет водородной связи аниона с водородными атомами воды.
- Ионные жидкости [bmim]_mM(SCN)_n проявляют «суперионные» свойства [2].
- В ионной жидкости [bmprg]TFSI температурная зависимость проводимости явно контролируется диффузией ионов [3].

ЯМР измерения выполнены при использовании Ресурсного центра «Магнитно-резонансные методы исследования» Научного парка СПбГУ.

1. Cumar Vikas et al. Lithium speciation in the LiPF₆/PC electrolyte studied by two-dimensional heteronuclear overhauser enhancement and pulse-field gradient diffusometry NMR // J. Phys. Chem. C. 2019., V. 123., P. 9661–9672.

2. Cabeza Oscar et al. Strange behaviour of transport properties in novel metal thiocyanate based ionic liquids // Journal of Molecular Liquids. 2021., V. 340., I. 117164., P. 11.

3. Матвеев В.В., Тютюкин К.В., Иевлев А.В. Трансляционная и вращательная подвижность ионов в ионной жидкости [bmprg]TFSI по данным ЯМР // Направлено в печать.

МИКРОСТРУКТУРА И МОЛЕКУЛЯРНАЯ ДИНАМИКА В НЕКОТОРЫХ ИОННЫХ ЖИДКОСТЯХ И ИХ РАСТВОРАХ

В.И. Чижик, М. Убович, В.В. Матвеев, А.В. Егоров*Санкт-Петербургский государственный университет, г. Санкт-Петербург, Россия
v.chizhik@spbu.ru*

Ионные жидкости (ИЖ), представляют собой соединения, состоящие из асимметричных органических катионов или анионов и противоионов практически любого типа. В отличие от обычных солей, эти вещества остаются в жидкой фазе при комнатной температуре или при температурах близких к ней. Уникальные физические и химические свойства ионных жидкостей, как в чистом виде, так и в растворах, такие как высокая термическая стабильность, низкое давление пара, высокая температура кипения и способность растворять широкий спектр химических соединений, определяют многочисленные области их практического применения в «зеленой» химии и материаловедении. Однако большое разнообразие возможных модификаций ИЖ (различные типы ионов, в том числе различные функциональные группы в них, добавление примесей и т.д.) приводит к необходимости подготовки большого количества образцов и проведения множества экспериментов. Реализация большей эффективности и лучшей оптимизации способов решения этой проблемы осложняется тем фактом, что существуют заметные пробелы в понимании природы ионных жидкостей.

Задачей данного исследования было изучение молекулярной подвижности компонентов систем с целью построения моделей чистых ИЖ, а также смесей ИЖ с неорганическими солями и молекулярными растворителями. Планируется, что указанные модели позволят предсказывать изменение физико-химических свойств электролита при замене катиона, аниона и/или растворителя и разрабатывать наиболее перспективные направления поиска новых, более эффективных электролитов, например, для суперконденсаторов и металл-ионных аккумуляторов. В частности, развита новая модель строения смесей «ИЖ типа [bmim][A] – вода», которая опровергает модель «водных карманов» («water pockets»), предложенную японскими учёными (Н. Abe с соавторами).

Объекты исследования: ИЖ на основе катионов имидазолия [bmim]A ($A = \text{BF}_4^-$, NO_3^- , TfO^- , I^- , Br^- , Cl^-), нитрат этиламмония (EAN), нитрат пропиламмония (PAN).

Основным экспериментальным методом выбран метод ядерного магнитного резонанса (ЯМР), позволяющий получать детальную информацию о подвижности на молекулярном уровне. Для изучения молекулярной подвижности были измерены температурные зависимости скоростей релаксации спин-решетки ^1H и ^{13}C и коэффициентов диффузии. Основной подход основан на совместном анализе информации, получаемой из ЯМР, и результатов компьютерного моделирования молекулярной динамики (МД).

Работа выполнена при использовании Ресурсных центров Научного парка Санкт-Петербургского государственного университета «Магнитно-резонансные методы исследования» и «Вычислительный центр СПбГУ».

**ВЛИЯНИЕ СООТНОШЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ НА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ
В ТРОЙНОЙ СИСТЕМЕ $\text{LiNO}_3\text{--NaNO}_3\text{--H}_2\text{O}$ ПРИ 25 °С ПО ДАННЫМ
МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ*****М.И. Егорова¹, В.Э. Баранускайте², А.В. Егоров¹, В.И. Чижик¹***¹*Санкт-Петербургский государственный университет, г. Санкт-Петербург, Россия*²*Университет им. Бен Гуриона в Негеве, г. Беэр-Шева, Израиль
maryaverina@gmail.com*

Смешанные системы на основе пары катионов Li^+/Na^+ являются перспективными электролитами для разработки новых типов ионных аккумуляторов на водной основе. В работе [1] было показано, что для определенного соотношения компонентов в тройной системе $\text{LiNO}_3\text{--NaNO}_3\text{--H}_2\text{O}$ при добавлении NaNO_3 , несмотря на уменьшение числа молекул воды приходящихся на одну ионную пару, коэффициенты самодиффузии катионов лития и молекул воды практически не отличаются от таковых в бинарном растворе LiNO_3 . Для детального исследования этого эффекта методом молекулярной динамики были промоделированы как бинарные растворы LiNO_3 и NaNO_3 в широком диапазоне концентраций, так тройной раствор для 12 вариантов различных соотношений компонентов. Вычисления проводились с помощью пакета MDynaMix [2] в NPT ансамбле в кубической периодической ячейке при атмосферном давлении и температуре 25 °С. Сопоставление расчетных и экспериментальных значений коэффициентов самодиффузии показало, что моделирование воспроизводит основные тенденции изменения подвижности отдельных компонентов в рассмотренной тройной системе. Результаты моделирования позволили выявить связь между характером перестройки структуры локального окружения ионов в системе $\text{LiNO}_3\text{--NaNO}_3\text{--H}_2\text{O}$ и особенностями трансляционной подвижности ее отдельных компонентов. Однако, расчет только коэффициентов самодиффузии не позволяет охарактеризовать коллективное поведение ионов и связанные с этим эффекты, играющие заметную роль в многокомпонентных растворах.

В рамках данной работы на основании данных моделирования был проведен расчет величины ионной проводимости [3] в тройной системе $\text{LiNO}_3\text{--NaNO}_3\text{--H}_2\text{O}$. Полученные данные позволили количественно оценить коллективные эффекты, проявляющиеся в процессе трансляционного движения ионов.

1. Egorova M.I., Egorov A.V., Baranauskaite V.E., Chizhik V.I., Local structure and molecular mobility in ternary system $\text{LiNO}_3\text{--NaNO}_3\text{--H}_2\text{O}$ at room temperature, according to data from molecular dynamics modeling // Russ. J. Phys. Chem. A. 2022., V. 96., P. 1433–1438.

2. Lyubartsev A.P., Laaksonen A.M. DynaMix – a scalable portable parallel MD simulation package for arbitrary molecular mixtures // Comp. Phys. Comm. 2000., V. 128., P. 565–589.

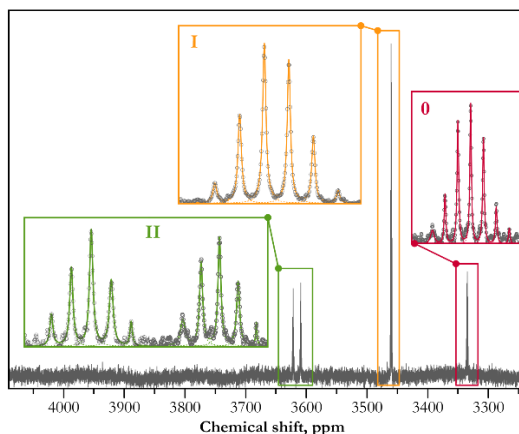
3. Müller-Plathe F., Permeation of polymers – A computational approach // Acta Polymer. 1994., V. 45., P. 259–293.

ИССЛЕДОВАНИЕ ОКСИАНИОННЫХ КОМПЛЕКСОВ ПЛАТИНЫ(IV)
МЕТОДОМ ЯМР

Д.Б. Васильченко, С.В. Ткачев

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, г. Новосибирск, Россия
vasilchenko@niic.nsc.ru

Для создания новых эффективных каталитических материалов критически важным является развитие технологии соединений-предшественников, позволяющих осуществлять формирование активных частиц заданного строения на выбранном материале-носителе. В данной работе представлены результаты исследования растворов гидроксида платины в минеральных кислотах, а также щелочных растворах с высокой концентрацией карбонат-ионов. Подобные системы, как было показано ранее, являются отправной точкой для синтеза оксианионных комплексов платины – эффективных предшественников для нанесения каталитически активных форм платины, а также получения монодисперсных частиц оксида платины(IV), находящих применение в гетерогенном катализе, а также для создания сенсоров.



ЯМР-спектр раствора гидроксида платины, обогащенного изотопом ^{18}O (50 ат. %), в 5 М серной кислоте. Тонкая структура сигналов вследствие наличия изотопологов $\{\text{Pt}^{16}\text{O}_x^{18}\text{O}_{6-x}\}$ позволяет однозначно установить количество присоединённых сульфатных лигандов (обозначено римскими цифрами) для каждой формы

Исследование растворов гидроксида платины(IV) в минеральных кислотах (азотная, серная) методом ЯМР на ядрах ^{195}Pt и ^{17}O с применением изотопного обогащения (см. рисунок) позволило установить состав образующихся форм платины, долевое распределение платины по данным формам в зависимости от концентрации кислот и времени выдерживания. При низкой концентрации кислот в растворах доминирующей формой платины являются катионные аквагидроксокомплексы, постепенная конденсация которых приводит к образованию гидратированного оксида платины(IV). В случае щелочных растворов, было показано, что образование карбонатных комплексов платины преимущественно протекает без разрыва связей Pt-O, посредством присоединения молекул CO_2 к группировкам $\{\text{Pt-OH}\}$.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант РНФ № 21-73-10038).

ОБ ОПРЕДЕЛЕНИИ ПАРАМЕТРОВ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ
В СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМАХ МЕТОДОМ ЯМР**В.А. Волынкин¹, Д.А. Линдт¹, Т.Р. Усачева²**¹Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия²Ивановский государственный химико-технологический университет,

г. Иваново, Россия

vva@chem.kubsu.ru

Метод ЯМР спектроскопии широко используется в химии координационных соединений для определения термодинамических, кинетических и других параметров комплексообразования, в том числе тех систем, для которых использование других методов невозможно либо нецелесообразно [1].

Интенсивно развивающаяся в настоящее время супрамолекулярная химия – еще одна область применения ЯМР спектроскопии. С одной стороны, большинство объектов очень хорошо подходят для исследования методом ЯМР. С другой стороны, образующиеся супрамолекулярные системы сложны, имеют низкие значения констант связывания, вызываемые ими изменения в спектрах очень малы. Все это поднимает ряд вопросов к точности и достоверности получаемых результатов определения параметров комплексообразования [2, 3].

В данном докладе обсуждаются результаты исследований взаимодействия β -циклодекстрина, гидроксипропил- β -циклодекстрина и γ -циклодекстрина (ЦД) с бензойной кислотой в смешанных растворителях методом ЯМР спектроскопии.

Устойчивость подобных комплексов включения в воде низкая, что объясняется хорошими гидратирующими свойствами воды. Сольватирующий эффект, как правило, уменьшает стабильность гидратированных комплексов ЦД, хотя в некоторых работах говорится об увеличении стабильности комплексов ЦД в смешанных и/или органических средах по сравнению с водными растворами.

В работе исследовалось влияние мольных долей растворителей в смешанных растворителях $D_2O/DMCO-d_6$ и D_2O/C_2H_5OH на устойчивость образующихся комплексов включения.

После обработки полученных значений зависимостей химических сдвигов циклодекстринов от мольной доли бензойной кислоты была установлена стехиометрия данных комплексов включения, определены значения констант комплексообразования.

Увеличение мольной доли $DMCO-d_6$ в растворителе приводит к уменьшению устойчивости образующихся комплексов включения. Аналогичным образом с увеличением мольной доли C_2H_5OH также наблюдается уменьшение констант устойчивости, что, наиболее вероятно, является следствием конкуренции растворителя за полость циклодекстрина, приводящему к частичному вытеснению молекулы бензойной кислоты.

1. В.Т. Панюшкин, Ю.Е. Черныш, В.А. Волынкин, Г.С. Бородкин, И.Г. Бородкина. Ядерный магнитный резонанс в структурных исследованиях / Отв. ред. Р.З. Сагдеев. – М.: Красанд, 2016. – 352 с.

2. Connors, K. A. The Stability of Cyclodextrin Complexes in Solution // Chemical Reviews. – 1997. – V. 97. - №5. – P. 1325 – 1357.

3. Thordarson P. Determining association constants from titration experiments in supramolecular chemistry // Chem. Soc. Rev., 2011, 40, 1305–1323

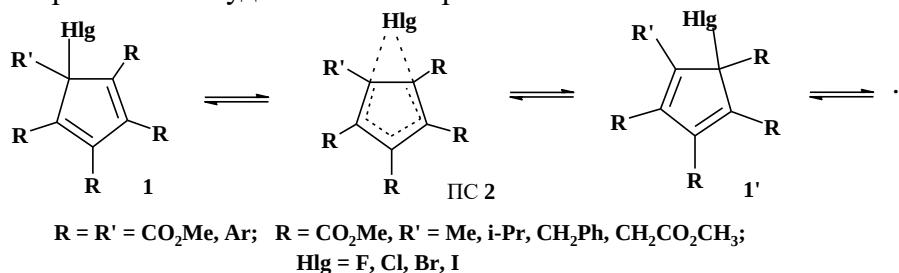
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ И КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ МИГРАЦИЙ ГАЛОГЕНОВ В ЦИКЛОПЕНТАДИЕНОВОЙ СИСТЕМЕ

Г.А. Душенко

НИИ физической и органической химии Южного федерального университета,
г. Ростов-на-Дону, Россия
gadushenko@sfedu.ru

Установление строения и изучение структурной нежесткости замещенных цикlopentadiенилгалогенидов имеет большое значение, поскольку они являются прекурсорами широкого ряда цикlopentadiеновых соединений с полезными для практического использования свойствами, в том числе, и металлокомплексов, а также проявляют свойства галогенирующих реагентов [1, 2].

Нами при помощи методов динамического ЯМР ^1H , ^{13}C обнаружены и исследованы внутримолекулярные миграции хлора и брома по периметру колец пентаметоксикарбонил-, алкилтетраметоксикарбонил- и пентафенилциклопентадиенов протекающие с энергетическими барьерами ($\Delta G^\ddagger_{25\text{C}}$) 25,7–27,3 (Hlg = Cl) и 16,2–22,9 (Hlg = Br) ккал/моль. Круговая перегруппировка 5-йодциклопентадиена обнаружена с использованием экспериментов по переносу намагниченности, которые показали, что миграция иода по кольцу происходит очень быстро при комнатной температуре и «заморозить» данный процесс в шкале времени ЯМР удастся только при -40°C .



Методом теории функционала плотности выявлена энергетическая предпочтительность 1,5- (по сравнению с 1,3-) сигматропных сдвигов галогенов по периметру пятичленного кольца в замещенных цикlopentadiенилгалогенидах. Миграционная способность галогенов растет в ряду $\text{Hlg} = \text{F} < \text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$ по мере увеличения атомного радиуса галогена. Расчетами DFT путей реакции круговой перегруппировки 5-йодциклопентадиена показано, что при приложении вращающегося электрического поля молекула 5-йодциклопентадиена ведет себя как прототип молекулярного мотора роторного типа с быстрым ($k_{298} \ 630 \text{ c}^{-1}$), однонаправленным движением атома иода по периметру пятичленного кольца [3].

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № 0852-2020-0031).

1. Михайлов И.Е., Душенко Г.А., Минкин В.И. Пентакарбоксициклопентадиены в органическом синтезе // ЖОрХ. 2021., Т. 57., № 11., С. 1505–1559.

2. Душенко Г.А., Михайлов И.Е., Минкин В.И. Круговые перегруппировки 5-галоген-1,2,3,4,5-пентафенилциклопентадиенов // ЖОрХ. 2020., Т. 56., № 10., С. 1572–1582.

3. Dushenko G.A., Mikhailov I.E., Mikhailova O.I., Minyaev R.M., Minkin V.I. Unidirectional migration of an iodine atom over cyclopentadiene ring under application of the rotating electric field // Mend. Com. 2015., V. 25., P. 21–23.

КОМПЛЕКСЫ РЗЭ С ПЕРЕНОСОМ ЗАРЯДА МЕЖДУ ОРГАНИЧЕСКИМИ ФРАГМЕНТАМИ: ПРАКТИКА И ТЕОРИЯ

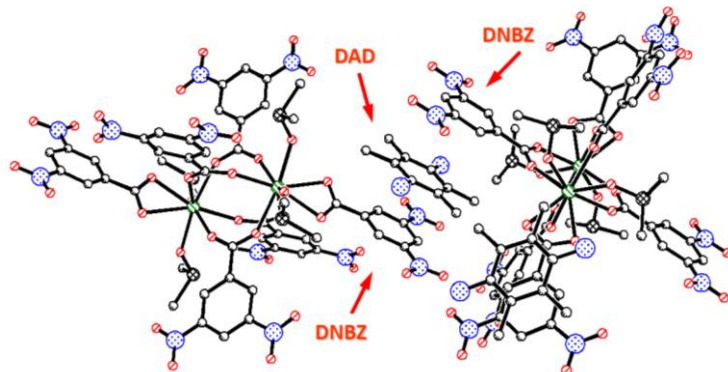
**Н.Н. Ефимов¹, П.С. Коротеев¹, А.Б. Илюхин¹, Е.А. Уголькова¹, Н.Н. Бреславская¹,
Е.Н. Тимохина², В.В. Минин¹**

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

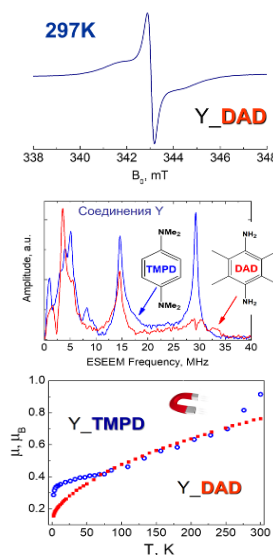
²Институт биохимической физики им. Н.М. Эммануэля РАН, г. Москва, Россия

nnefimov@narod.ru

В работе представлены синтез, характеристика (РСА, РФА) и результаты магнетохимических исследований двух серий (с N,N,N',N'-тетраметил-п-фенилендиамин, TMPD или диаминодулолом, DAD) биядерных карбоксилатных комплексов РЗЭ со структурой китайского фонарика, в которых между молекулами аминов и динитробензоатными (DNBZ) фрагментами наблюдается стекинг-взаимодействие. Стекинг-взаимодействие приводит к переносу заряда между органическими фрагментами, что проявляется в наличии характерных полос поглощения, в появлении сигнала в спектре ЭПР, а также – не нулевым значением магнитного момента поликристаллического порошка иттриевого (диамагнитного) комплекса при комнатной температуре (см. рисунок).



Строение комплекса РЗЭ с диаминодулолом (слева), его спектр ЭПР (справа-сверху), FT-ESEEM (справа-посередине) и температурные зависимости магнитного момента иттриевых комплексов



Квантово-химические расчеты, выполненные в рамках метода функционала плотности (DFT) с функционалом PBE и базисным набором old-ZORA-SVP, подтверждают наличие переноса заряда между молекулой-донором (TMPD или DAD) и лигандом-акцептором (DNBZ). Расчеты выполнены в программе ORCA.

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

1. Koroteev P.S., Ilyukhin A.B., Efimov N.N., et. al. Charge transfer adducts of binuclear rare earth 3,5-dinitrobenzoates with N,N-dimethylaniline and toluene // Polyhedron. 2015., V. 89., P. 238.
2. Koroteev P.S., Ilyukhin A.B., Efimov N.N. et. al. Charge transfer adducts of rare earth 3,5-dinitrobenzoates with N,N,N',N'-tetramethyl-p-phenylenediamine // Inorg. Chim. Acta. 2016., V. 442., P. 86.

АКЦЕПТОРЫ РАДИКАЛОВ В ИССЛЕДОВАНИИ МЕХАНИЗМОВ РЕАКЦИЙ
КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ**В.В. Минин***Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,**г. Москва, Россия**minin@igic.ras.ru*

Весьма часто радикалы, образующиеся в процессе химических реакций, являются нестабильными, «короткоживущими» из-за малой стационарной концентрации этих радикалов. При этом непосредственное обнаружение таких радикалов методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) оказывается затруднительным или невозможным. В таких случаях применяют метод «радикальных ловушек», в качестве которых используют такие соединения как нитрозо-трет-бутан, C,N-дифенилнитрон (ДФН) и др., которые способны присоединять нестабильные радикалы с образованием стабильных нитроксильных радикалов. В результате оказывается возможным не только строго доказывать сам факт наличия нестабильных радикалов, но и определять иногда по спектру ЭПР структуру этих радикалов. В настоящей работе в качестве «радикальной ловушки» использовали ДФН.

На примере конкретных оригинальных исследований показана эффективность применения методики «захвата радикалов». Так, при фотолизе ряда замещенных комплексов Co(III) Егеровского типа, имеющих в аксиальном положении алифатические или ароматические заместители, показано, что фотохимическая реакция сопровождается гомолитическим разрывом связи металл-аксиальный заместитель с образованием короткоживущего радикала и парамагнитного аддукта с молекулярным кислородом $\text{Co(III)} - \text{O}_2$, являющегося более сильным окислителем. Причем, светочувствительность реакции зависит от донорно-акцепторной природы экваториальных заместителей.

Одним из широко применяемых ракетных горючих в ракетно-космической технике является 1,1-диметилгидразин (ДМГ), который также нашел применение в синтезе полимеров и пластмасс, медицинских препаратов. ДМГ – токсичное вещество отнесенное к 1-му классу опасности. Оно обладает высокой летучестью, адсорбируется на различных поверхностях, в том числе металлических, легко испаряется и десорбируется, смешивается с водой практически в любых соотношениях, легко мигрирует по любым объектам окружающей природной среды. При поиске новых индикаторов для определения ДМГ был выбран класс бесцветных тетразолиевых солей, которые восстанавливаются до интенсивно окрашенных формазапов. Восстановление 2,3,5-трифенил-2Н-тетразолий хлорид (ТФТ) до 1,3,5-трифенилформаза (ТФФ) проходит через образование короткоживущего тетразолий-радикала.

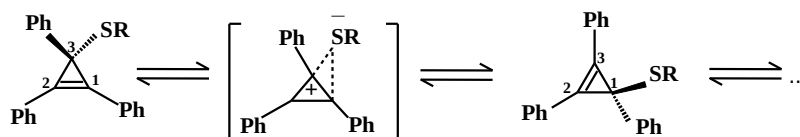
Одной из важных проблем современной координационной химии является проблема синтеза комплексных соединений в так называемых необычных или неустойчивых степенях окисления центрального атома металла. Так, например, чрезвычайно важные координационные соединения никеля, палладия и платины диамагнитны и находятся в устойчивых степенях окисления +2 или +4. Удалось получить соединения платиновой группы металлов в степенях окисления +1, +3 и +5 за исключением комплексов палладия в степени окисления +1. Применение ДФН позволило ускорить медленно идущий гетерогенный процесс взаимодействия ацетата палладия(II) с сорбиновой и пентеновой кислотами до образования парамагнитного комплекса Pd(I).

СТРУКТУРНАЯ НЕЖЕСТКОСТЬ ТИОЦИКЛОПРОПЕНОВ

И.Е. Михайлов

НИИ физической и органической химии Южного федерального университета,
г. Ростов-на-Дону, Россия
mie@sfedu.ru

Круговые перегруппировки элементцентрированных мигрантов главных групп, к которым относятся таутомерные перегруппировки тиогрупп в структурно нежестких тиоциклопропенах [1, 2], представляют собой простые и структурно вариабельные модели многих важных химических процессов [3].



R = Ph, C₃Ph₃, SC(OEt)S

Ранее нами с помощью 1D и 2D методов динамического ЯМР ¹H, ¹³C были обнаружены и исследованы обратимые, внутримолекулярные миграции фенилтио- (1) трифенилциклопропенилтио- (2) и этоксидитиокарбонатной (3) групп в системе трифенилциклопропена, протекающие со свободной энергией активации ($\Delta G^\ddagger_{25C}$) 24,4 (1), 24,1 (2) и 17,8 (3) ккал/моль. Данные ДЯМР не позволяют установить точный механизм флуктуирующего поведения тиоциклопропенов 1-3, структурная нежесткость которых может быть связан с 1,3- или 3,3-сигматропными (для -SC(OEt)S) сдвигами тио-групп или с промежуточным образованием тесной ионной пары – катиона трифенилциклопропена и аниона RS⁻ (R = Ph, Ph₃C₃, C(OEt)S). При помощи расчетов методом теории функционала плотности (B3LYP/6-311++G(d,p)) нами выявлены точные механизмы внутримолекулярных миграций тио-групп -SR (R = Ph, Ph₃C₃, C(OEt)S) по периметру трехчленного кольца в соответствующих производных трифенилциклопропена 1-3 в газовой фазе. Так, в соединении 3, быстрые 3,3-сигматропные сдвиги этоксидитиокарбонатной группы ($\Delta E_{ZPE}^\ddagger$ 11,7 ккал/моль), разрешенные правилами сохранения орбитальной симметрии и требующие предшествующих вращений вокруг связей C-S для достижения стерически благоприятной *эндо*-конформации молекулы оказываются на 5,6 ккал/моль выгоднее одностадийного пути 1,3-сигматропного сдвига. Рассчитанные энергетические барьеры 1,3-сигматропных сдвигов групп -SR в 1-3 достаточно высоки ($\Delta E_{ZPE}^\ddagger$ 23,5, 24,9 и 22,0 ккал/моль соответственно), что хорошо согласуется для соединений 1, 2 с экспериментальными данными.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № 0852-2020-0031).

1. Минкин В.И., Михайлов И.Е., Душенко Г.А., Жунке А. Круговые перегруппировки циклополиенов, содержащих элементцентрированные мигранты // Успехи химии. 2003., Т. 72., № 10., С. 978-1010.

2. Dushenko G.A., Dorogan I.V., Minyaev R.M., Negrebetskii V.V., Zschunke A, Minkin V.I. Hetero-cope rearrangement of S-(1,2,3-Triphenylcyclopropenyl)-O-ethylthiocarbonate // Mend. Com.. 1994., P. 9–11.

3. Михайлов И.Е., Душенко Г.А., Минкин В.И. Пентакарбоксициклопентадиены в органическом синтезе // ЖОрХ. 2021., Т. 57., № 11., С. 1505–1559.

**НОВЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА СПЕКТРОВ ЯМР ПАРАМАГНИТНЫХ
КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ**

А.А. Павлов

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

г. Москва, Россия

pavlov@ineos.ac.ru

Существующие на сегодняшний день подходы к анализу спектров ЯМР парамагнитных соединений предполагают использование различных расчетных методов (квантово-химические и квантово-механические расчеты) для оценки контактного сдвига и конформационного анализа в растворе. Поскольку в основе таких расчетов содержится большое количество приближений, такой подход зачастую приводит к ошибочным результатам. Во многих случаях данные тех ядер молекулы, которые демонстрируют богатую конформационную динамику или содержат значительный контактный вклад, исключают из рассмотрения, что негативно влияет на достоверность результатов. Более того, в том случае, если большинство регистрируемых ЯМР ядер в молекуле имеют вышеуказанные недостатки, анализ спектров принципиально недостоверен.

В настоящем докладе будет обсуждаться новый альтернативный подход к анализу данных парамагнитного ЯМР, основанного на анализе температурной зависимости химических сдвигов [1]. Апробация предлагаемого подхода на ряде комплексов переходных металлов показала его эффективность в тех случаях, когда стандартные методы неприменимы [2].

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых – кандидатов наук МК-1301.2021.1.3.

1. Pavlov A.A., Nehr Korn J., Zubkevich S.V., Fedin M.V., Holldack K., Schnegg A., Novikov V.V. A synergy and struggle of epr, magnetometry and NMR: a case study of magnetic interaction parameters in a six-coordinate cobalt(II) complex // Inorg. Chem. 2020., V. 59., № 15., P. 10746–10755.

2. Pavlov A.A., Novikov V.V., Nikovskiy I.A., Melnikova E.K., Nelyubina Y.V., Aleshin D.Y. Analysis of reduced paramagnetic shifts as an effective tool in NMR spectroscopy // Phys Chem Chem Phys. 2022., V. 24., P. 1167–1173.

ЭЛЕКТРОННОЕ И ГЕОМЕТРИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ ГИДРОКСАМАТОВ
МЕДИ(II) ПО ДАННЫМ ЭПР*А.В. Ротов¹, Е.А. Уголкина¹, Н.Н. Бреславская¹, Е.Н. Тимохина², Н.Н. Ефимов¹*¹*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, г. Москва, Россия*²*Институт биохимической физики им. Н.М. Эммануэля РАН, г. Москва, Россия**rotov@igic.ras.ru*

По данным рентгено-структурного анализа гидроксаматы меди общей формулы ML_2 ($M = Cu(II)$, $L = R_1N(O)-(O)CR_2$; $R_1, R_2 = Me, Ph, tret-Bu$) в кристаллическом состоянии могут существовать как в виде различных мооядерных изомерных форм, так и в виде сложных полиядерных соединений. По данным спектроскопии электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) в растворах гидроксаматов меди одновременно регистрируются несколько форм комплекса различного строения. Целью данной работы является исследование электронного и геометрического строения комплексов в растворе. Спектры ЭПР растворов соединений регистрировались на радиоспектрометре Bruker Eleksys-E680X. С помощью математического моделирования спектров ЭПР определены магниторезонансные параметры и относительные концентрации парамагнитных центров, существующих в растворах гидроксаматов меди. В работе анализируются параметры спиновых гамильтонианов, описывающих спектры ЭПР в растворах при комнатной температуре и при $T = 100$ К.

При комнатной температуре в растворах гидроксамат меди(II) существует в виде двух мономерных форм, предположительно цис- и транс- изомеров. В замороженных растворах методом ЭПР регистрируются как мономерные, так и димерные комплексы $[Cu(R^1N(O)-(O)CR^2)_2]_2$. Установлено, что в низкотемпературном стекле при быстром охлаждении раствора комплекса в толуоле регистрируются только мономерные формы комплекса, а при медленном охлаждении - мономерные и димерные.

В докладе приводятся результаты изучения растворов комплексов методом импульсного ЭПР. Основное внимание уделяется изучению огибающей спада электронного спинового эха (ESEEM), которое позволяет анализировать сверхтонкие и квадрупольные взаимодействия неспаренного электрона с ядрами лигандного окружения.

Для интерпретации экспериментальных данных ЭПР полезным оказывается использование квантово-химических расчетов электронного и геометрического строения комплексов. Расчеты электронной структуры с полной оптимизацией геометрии всех систем выполнены в рамках неограниченного метода функционала плотности (DFT) с функционалом BP86 и валентно-расщепленным базисным набором def2-TZVP. Рассчитанные колебательные частоты характеризуют оптимизированные структуры как энергетические минимумы. Расчеты магнитных параметров проводились в приближении V3PW91/def2-TZVP в сочетании с вспомогательным базисным набором aug-cc-pVTZ-J на атомах металла. Все расчеты выполнены по программе ORCA. Рассчитанные магнитные параметры хорошо согласуются с экспериментальными значениями.

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

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРО-ОКСИДАНТНОЙ АКТИВНОСТИ ХИНОНА-ХЕЛАТОРА Q1 И ЕГО КОМПЛЕКСОВ С ИОНАМИ ЖЕЛЕЗА МЕТОДОМ ЭПР

В.А. Тимошников¹, И.А. Слепнева¹, О.А. Чинак^{1,2}, О.Ю. Селютина¹, Н.Э. Поляков¹

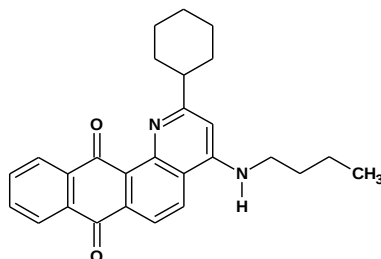
¹Институт химической кинетики и горения СО РАН, Новосибирск, Россия

²Институт химической биологии и фундаментальной медицины СО РАН,

Новосибирск, Россия

timoshnikov@kinetics.nsc.ru

Хиноны-хелаторы антрациклинового ряда уже достаточно длительное время используются для лечения рака. На данный момент известны два основных механизма действия: ингибирование топоизомеразы II и участие в окислительно-восстановительных реакциях с образованием активных кислородных радикалов (АКР) [1]. В данной работе было исследовано влияние хелатора Q1 (см. рисунок), а также его хелатных комплексов с ионами Fe(III) на генерацию АКР в раковых клеточных культурах методом ЭПР со спиновыми ловушками DEPMPO и CP-H. В качестве клеточных культур были выбраны MOLT-4 (суспензионная), A549 и MDA-MB-231 (адгезивные). Эксперименты проводились в буфере HEPES (pH=7.4) с 2% DMSO.



Q1

Химическая структура антрахинона хелатора 2-фенил-4-(бутиламино)нафто[2,3-*h*]хинолин-7,12-дион (Q1)

Прежде всего, было показано, что Q1 способен проникать в клетки и участвовать в редокс реакциях, на что указывает наличие семихиноидного радикала в обескислороженных растворах со всеми типами клеток. В случае инкубации клеток с хиноном увеличивается выход DEPMPO аддукта супероксильного радикала. Аналогичный эффект наблюдался при инкубации с Fe(NO₃)₃. Кроме того, при последовательной инкубации с антрахиноном и солью железа наблюдался аддитивный эффект, однако при инкубации с хелатным комплексом Q1-Fe(III) уровень сигнала спиновых аддуктов не выше, чем в случае чистого Q1. Данное явление можно объяснить низкой мембранотропностью комплекса. В случае изучения влияния Q1 и Q1-Fe(III) на генерацию нитроксильных радикалов с ловушкой CP-H показано, что при инкубации клеток как с Q1, так и с Fe(NO₃)₃ скорость генерации радикалов существенно увеличивается. Максимальная эффективность наблюдается в случае клеточной культуры A549. Тем не менее, в случае хелатных комплексов, скорость генерации радикала ниже, чем с чистым хиноном.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (№ 21-73-10037).

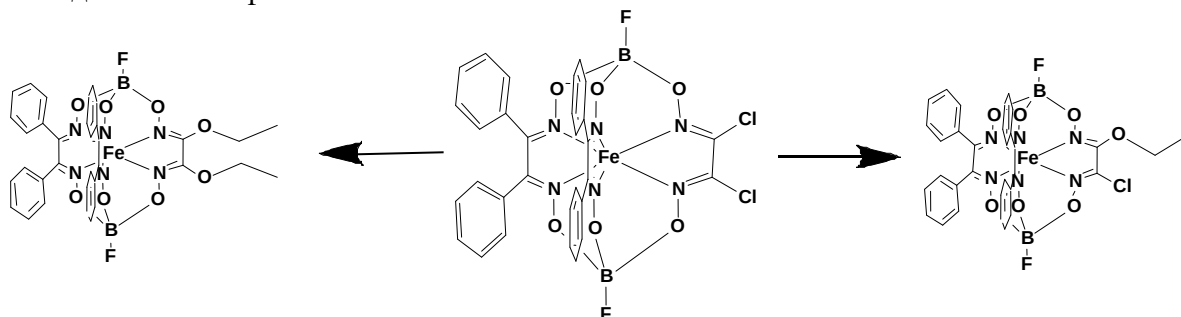
1. Dikalov S. Role of iron ion chelation by quinones in their reduction, oh-radical generation, and lipid peroxidation // Biochem. Biophys. Res. Commun. 1993., V. 195., P. 113–119.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТРУКТУРЫ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ
В РАСТВОРЕ МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ ЯМР**И.В. Ельцов**¹Новосибирский государственный университет, г. Новосибирск, Россия
eiv@fen.nsu.ru

Одним из основных направлений растворной неорганической химии является молекулярный дизайн высокоразмерных систем, обладающих определенными искомыми физико-химическими свойствами. Для получения подобных макромолекул используются различные синтетические подходы, однако все они требуют представления о том, как ведет себя соединение в растворе, какие формы и равновесия существуют в системе, и каким образом на них можно повлиять для селективного получения требуемой формы.

Для решения данной задачи наиболее эффективным методом является спектроскопия ЯМР. Имея ряд ограничений применительно к координационным соединениям (парамагнитная природа металла, низкая чувствительность определенных ядер и т.п.), тем не менее на сегодняшний день это единственный метод, который может дать информацию о структуре частиц, присутствующих в растворе, об их стехиометрическом и пространственном строении. Наиболее широко используемые физико-химические методы как правило относятся к методам анализа твердой фазы координационных соединений: ИК-спектроскопия, рентгенофазовый или рентгеноструктурный анализ. Однако они не всегда могут детектировать минорные формы, существующие в растворе.

В настоящей работе представлены примеры использования спектроскопии ЯМР для анализа состояния и строения координационных соединений различных классов в растворе. В рамках настоящего доклада продемонстрированы примеры, когда использование спектроскопии ЯМР позволяет обнаружить формы, не выделенные ранее в твердую фазу (см. рисунок). Полученная информация в дальнейшем может быть использована как для модификации методики синтеза (с целью получения требуемого продукта), так и для выделения ранее неопознанного вещества с целью исследования его физико-химических свойств.



Пример образования различных продуктов в реакции нуклеофильного замещения в модельном трис-диоксиматном клатрохелате Fe(II)

Для решения подобных задач не всегда достаточно методов традиционной одномерной спектроскопии, поэтому в докладе представлены возможности, которые дает двумерная корреляционная спектроскопия.

ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗОЦИАНИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ МЕДИ(I) МЕТОДАМИ СПЕКТРОСКОПИИ ЯМР $^{63/65}\text{Cu}$ *Е.И. Кинжалова, А.С. Мазур**Санкт-Петербургский государственный университет, г. Санкт-Петербург, Россия
e.kinzhalova@spbu.ru*

Комплексные соединения меди(I) широко используются в качестве катализаторов в синтетической органической химии, обладают полезными фотофизическими и фотохимическими свойствами, также медь(I) является важным элементом ряда медьсодержащих белков. Спектроскопия ЯМР $^{63/65}\text{Cu}$ обладает большим потенциалом для получения информации о локальном электронном окружении ядра, которая важна для объяснения физико-химических свойств и реакционной способности комплексов меди(I).

Оба магнитоактивных ядра ^{63}Cu и ^{65}Cu обладают квадрупольным моментом (ядерный спин $I = 3/2$; электрический квадрупольный момент Q равен $-22,0 \text{ фм}^2$ и $-20,4 \text{ фм}^2$ соответственно). Сильное квадрупольное взаимодействие второго порядка у соединений с несимметричным окружением исследуемых ядер приводит к уширению линий центральных переходов $\langle 1/2, -1/2 \rangle$ до нескольких МГц, что вызывает значительные сложности при регистрации спектров и интерпретации полученного массива данных. Большая ширина статической линии и сильное влияние квадрупольных взаимодействий приводят к тому, что использование метода вращения под магическим углом (MAS – magic angle spinning) оказывается неэффективным.

Комплексы иодида меди(I) с изоцианидными лигандами $[\text{CuI}(\text{CNR})_3]$, $[\text{CuI}_3(\text{CNR})_3]$ и $[\text{CuI}(\text{CNR})_2]_2$ исследованы методом твердотельной спектроскопии ЯМР $^{63/65}\text{Cu}$. Линии центральных переходов $\langle 1/2, -1/2 \rangle$ имеют характерную форму и ширину в диапазоне 470–1700 кГц. Для регистрации широких линий применялась импульсная последовательность QCPMG (quadrupolar Carr-Purcell-Meiboom-Gill pulse sequence) с пошаговым изменением частоты съемки в статическом режиме. В исследовании предпочтение отдано изотопу ^{65}Cu , поскольку наблюдаемые статические линии ЯМР имеют меньшую ширину, чем у изотопа ^{63}Cu . Установлена взаимосвязь спектральных параметров комплексов меди и пространственной структуры, полученной на основе данных монокристалльного рентгеноструктурного анализа.

В докладе будут освещены текущие результаты и особенности твердотельных спектральных ЯМР исследований изоцианидных комплексов меди(I).

Работа выполнена в Ресурсном центре «Магнитно-резонансные методы исследования» Научного парка СПбГУ.

**ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ Cu(II) И Mn(II)
С 2-АМИНОПРОПАН-1,2,3-ТРИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТОЙ**

**А.Б. Зиятдинова¹, А.О. Мустафина¹, Э.Т. Гайфуллина¹,
А.В. Низовцев², Р.Р. Заиров¹, Р.Р. Амиров¹**

¹Казанский федеральный университет, г. Казань, Россия

²ООО "Газпромнефть - Промышленные Инновации", г. Санкт-Петербург, Россия
annette_zb@mail.ru

Парамагнитные комплексы меди(II) и марганца(II) представляют интерес в качестве контрастирующих веществ в магнитно-резонансной томографии (МРТ). В отличие от ионов гадолиния(III), на основе которого в настоящее время производятся коммерческие контрастные агенты, ионы меди(II) и марганца(II) менее токсичны и вовлечены в биохимические циклы. Для оценки магнитно-релаксационной эффективности комплексов металлов в контрастировании МРТ-изображений удобно использовать метод ЯМР-релаксации, который позволяет неинвазивно определять времена спин-спиновой и спин-решеточной релаксации протонов воды.

В данной работе было впервые исследовано комплексообразование ионов Cu(II) и Mn(II) с 2-аминопропан-1,2,3-трикарбоновой (β -аминотрикарбаллиловой) кислотой. Для оценки роли заместителей в данном лиганде в комплексообразовании с ионами металлов в аналогичных условиях были проведены эксперименты с аспарагиновой, лимонной и нитрилотриуксусной кислотами. Методом ЯМР-релаксации (Minispec MQ20, Bruker, рабочая частота 19,65 МГц) определены магнитно-релаксационные параметры комплексов в водных растворах в широком диапазоне pH на фоне 150 mM NaCl, имитирующем физиологическую среду организмов. Для уточнения состава комплексов был привлечен метод pH-метрического титрования.

Окраска растворов с участием меди(II) позволила исследовать данную систему спектрофотометрически: были установлены коэффициенты экстинкции и области существования комплексов состава 1:1 и 1:2. Константы устойчивости комплексов меди с β -аминотрикарбаллиловой кислотой оказались близки к полученным для аспарагиновой кислоты. Различия в устойчивости и оптических параметрах комплексов меди(II) с β -аминотрикарбаллиловой и лимонной кислотами доказывали необходимость участия аминогруппы для образования прочных бискомплексов с ионами меди(II). В случае нитрилотриуксусной кислоты, являющейся изомером β -аминотрикарбаллиловой кислоты, прочность комплексов была существенно выше. Таким образом, наличие третичного (узлового) азота в лиганде (в комплексонах), обеспечивающего образование трех пятичленных хелатных циклов, значительно упрочняет металлокомплексы по сравнению с первичным азотом в аминокислотах, где формируется только один пятичленный хелатный цикл. Указанная закономерность была подтверждена также при исследовании комплексообразования β -аминотрикарбаллиловой кислоты и выбранных лигандов с ионами марганца(II).

Полученные данные представляют интерес для разработки новых МРТ-контрастных агентов на основе меди(II) и марганца(II).

Работа выполнена за счет средств Программы стратегического академического лидерства Казанского (Приволжского) федерального университета («Приоритет-2030») и гранта РНФ 21-13-00115.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОРФИРИНАТОВ МЕДИ, ВВЕДЕННЫХ В ПОЛИМЕРНУЮ МАТРИЦУ, МЕТОДОМ ЭПР-СПЕКТРОМЕТРИИ

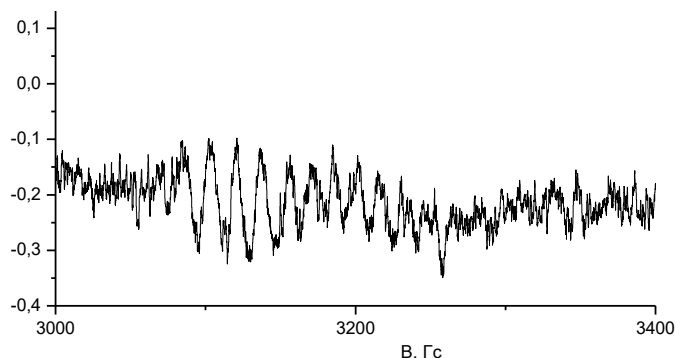
*М.Е. Матис, А.А. Шмырова, И.М. Подшивалова,
У.В. Малых, А.С. Медведева, Т.А. Агеева*

*Ивановский государственный химико-технологический университет,
г. Иваново, Россия
mega2010@mail.ru*

В современных условиях развития общества особенно важную роль играет разработка концепций и получение функциональных материалов, в том числе на основе полимеров, модифицированных различными добавками [1]. Введение макрогетероциклических соединений в полимерную матрицу открывает широкие перспективы для получения материалов с заданными свойствами [2]. Разработка методологии исследования свойств с использованием современного оборудования также представляет интерес.

В работе представлены результаты изучения свойств мезо-тетрафенилпорфирина меди (CuTPP), введенного в полимерную матрицу (бутадиен-стирольный сополимер) методом ЭПР-спектроскопии. Для исследования использовали ЭПР-спектрометр 10 МИНИ при комнатной температуре.

Установлено, что при введении в инертную полимерную матрицу металлопорфирин сохраняет свои спектральные свойства. Минимальным соотношением, при котором можно зафиксировать ЭПР-сигнал на приборе ЭПР 10-МИНИ, является 5 мг порфирина на 1 г полимера (см. рисунок).



ЭПР-спектр полимерной пленки, модифицированной порфирином меди

Работа выполнена в рамках Государственного задания (проект № FZZW-2020-0008). Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2021-671).

1. Койфман О.И. и др. Функциональные материалы на основе тетрапиррольных макрогетероциклических соединений. М.: ЛЕНАНД. 2019.
2. Глазкова М.Е., Петрова М.В., Родина Ю.С., Родина С.С., Агеева Т.А. Спектральные свойства мезо-тетрафенилпорфиринов цинка и кобальта в полимерных пленках // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2020., Т. 63., Вып. 10., С. 110–116.

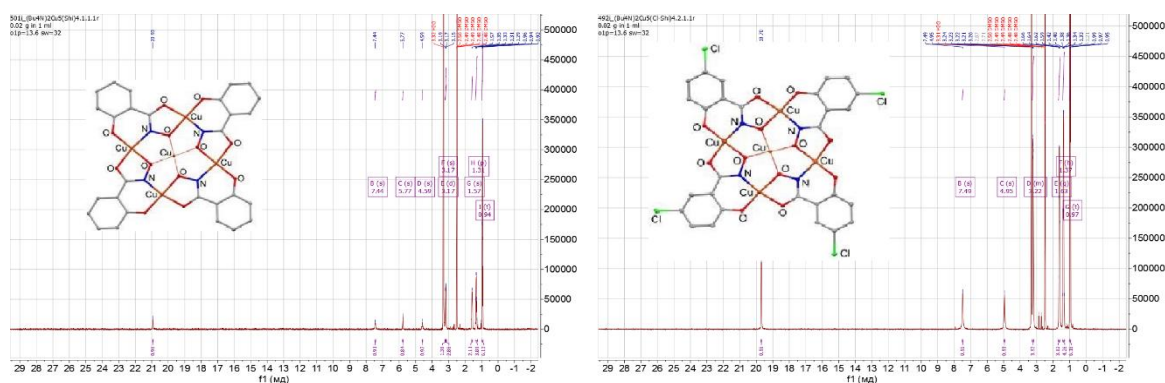
ЯМР АНАЛИЗ МЕТАЛЛАМАКРОЦИКЛИЧЕСКИХ САЛИЦИЛГИДРОКСИМАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ МЕДИ

М.С. Муравьева^{1,2}, Г.С. Забродина¹, М.А. Каткова¹, С.Ю. Кетков¹

¹Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН,
г. Нижний Новгород, Россия

²Приволжский исследовательский медицинский университет,
г. Нижний Новгород, Россия
masha-muravyeva@mail.ru

Металлакраны представляют собой отдельный класс полиядерных металломакроциклических комплексов, образующих повторяющиеся звенья [М-Н-О] с большим разнообразием структур разного размера и топологии [1, 2]. Возможность применения рассматриваемых соединений в биомедицинских исследованиях требует изучения структуры и электронного строения этих комплексов, где незаменимыми являются современные методы спектроскопии ЯМР высокого разрешения [3]. В данной работе рассмотрены аспекты ЯМР анализа металломакроциклических комплексов меди 12-МС-4, в которых лигандом выступает салицилгидроксамовая кислота (Shi). ЯМР-спектры комплексов $(\text{Bu}_4\text{N})_2\text{Cu}_5(\text{Shi})_4$, $(\text{Bu}_4\text{N})_2\text{Cu}_5(\text{Cl-Shi})_4$, $(\text{Bu}_4\text{N})_2\text{Cu}_5(\text{Br-Shi})_4$ были получены на спектрометре Bruker Avance III, 400 МГц. В ходе анализа было установлено, что атомы меди вызывают смещение протонов ароматической группы салицилгидроксамовой кислоты (Shi) в слабое поле до 21 ppm в ^1H спектре (см. рисунок). В случае добавления заместителя (Cl, Br) к ароматической группе Shi также наблюдался сдвиг в слабое поле, но величина максимального химического сдвига составляла 20 ppm.



Структурная формула и ^1H спектр $(\text{Bu}_4\text{N})_2\text{Cu}_5(\text{Shi})_4$ и $(\text{Bu}_4\text{N})_2\text{Cu}_5(\text{Cl-Shi})_4$

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (№ 18-13-00356).

1. Mezei G., Zaleski C.M., Pecoraro V.L. Structural and functional evolution of metallacrowns // Chem. Rev. 2007., V. 107., P. 4933–5003.

2. Katkova M.A. Water soluble polynuclear metallamacrocyclic copper(II) and lanthanide(III) complexes based on amino hydroxamic acids // Russ. J. Coord. Chem. 2018., № 44., P. 284–300.

3. Каткова М.А., Муравьева М.С., Забродина Г.С., Москвитина О.А., Курский Ю.А., Кетков С.Ю. ЯМР спектроскопическое исследование гетероядерных Ln(III)-Cu(II) металломакроциклических комплексов в водном растворе // Журн. структ. химии. 2022., Т. 63., № 9., С. 98893.

СЕКЦИЯ

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

**МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ДИЗАЙН, ФОТО-, МЕХАНО-
И ТЕРМОСТИМУЛИРОВАННЫЕ ПРОЦЕССЫ В КООРДИНАЦИОННЫХ
СОЕДИНЕНИЯХ ЛАНТАНИДОВ И БОРА**

А.Г. Мирочник, И.В. Калиновская, Е.В. Федоренко, Н.В. Петроченкова,

Т.Б. Емелина, Б.В. Буквецкий, П.А. Жихарева,

Т.В. Седакова, А.С. Шишов, Г.О. Третьякова

Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток, Россия

mirochnik@ich.dvo.ru

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

Процесс детектирования паров аналитов неоднократно повторяется и полностью обратим. Полученные данные могут быть использованы при разработке люминесцентных хемосенсорных материалов для надежной регистрации паров вредных химических соединений, в частности, моноциклических ароматических углеводородов, аммиака, аминов, ацетона [1]. В ряду бета-дикетонатов и кетоиминатов дифторида бора выявлены эффективные механофлуорохромы, меняющие оптические свойства при внешнем воздействии (нагревание, растирание, изменение давления). Предложены модель и возможный механизм формирования триболоминесцентных свойств в лантанидных комплексах, выявлена ключевая роль плоскостей спайности, введено понятие зоны и ширины зоны деструкции в кристалле при механическом воздействии.

Определена перспектива поиска новых функциональных полимерных систем для нужд оптической сенсорики, мониторинга окружающей среды, оптоэлектроники, медицины.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки, номер темы государственного задания FWFN(0205)-2022-0003.

1. Мирочник А.Г., Петроченкова Н.В. Патент РФ 2734499. Опубликовано 19.10.2020 г., бюл. № 29.

**ФОСФОРЕСЦЕНТНЫЕ NIR ЭМИТТЕРЫ ДЛЯ БИОМЕДИЦИНСКИХ
ИССЛЕДОВАНИЙ: ДИЗАЙН И ПРИМЕНЕНИЕ**

С.П. Туник

*Санкт-Петербургский государственный университет, г. Санкт-Петербург, Россия
sergey.tunik@spbu.ru*

Применение комплексов переходных металлов с эмиссией в ближней ИК- (NIR) области в биомедицине является быстро развивающейся областью исследований. Эмиссия этого класса соединений в «окнах оптической прозрачности» биологических тканей и присущая им чувствительность их флуоресценции к кислороду привели к созданию нескольких коммерческих сенсоров на кислород, способных к глубокому и количественному картированию градиентов концентрации O_2 , пригодных для экспериментальных исследований *in vivo*. Кроме того, в последнее десятилетие успешно развивался ряд альтернативных применений NIR-эмиттеров, к которым относятся: (1) визуализация структур сложных биологических моделей, начиная от *in vitro* трехмерных клеточных культур (сфероиды) до экспериментов *in vivo* на лабораторных животных; (2) качественное и количественное картирование различных биологически значимых аналитов, таких как pH, активные формы кислорода и азота (ROS и RNS), RedOx агенты и т.п.; (3) такие важные терапевтические приложения как фотодинамическая (PDT), фототермическая (PTT) и фотоактивированная терапия рака (РАСТ), а также их комбинации с другими методами терапии и визуализации для создания новых вариантов комбинированных терапий и тераностики. Однако, использование этих соединений в экспериментальной биомедицине и их внедрение в качестве терапевтических агентов, применимых в PDT, PTT и РАСТ, сталкиваются с проблемами, связанными с критически важным улучшением их фотофизических и физико-химических характеристик, что очевидно предполагает развитие методов направленного синтеза флуоресцентных комплексов переходных металлов, демонстрирующих NIR эмиссию. В предлагаемом сообщении будут рассмотрены основные способы получения этого класса комплексов, способы тонкой настройки их фотофизических и физико-химических характеристик, включая увеличение биосовместимости и устойчивости в физиологических средах, а также будет выполнен обзор существующих и наиболее перспективных направлений использования этих эмиттеров в экспериментальных биомедицинских исследованиях и практической медицине.

Работа выполнена при финансовой поддержке – Российского Научного Фонда, грант № 19-13-00132-П.

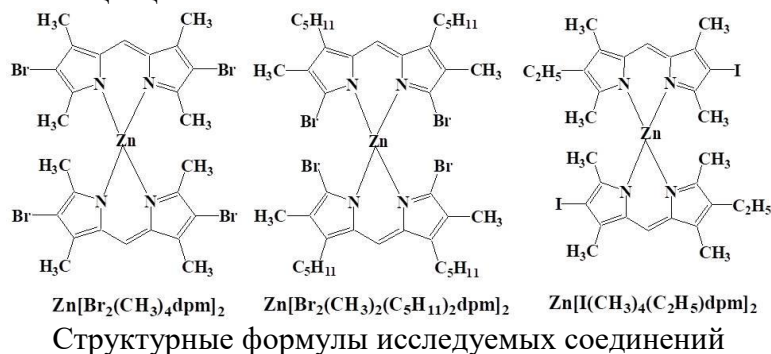
ОСОБЕННОСТИ СПЕКТРОСКОПИИ ДИПИРРОМЕТЕНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ ЦИНКА

М.В. Ашмарина, Е.Н. Бочарникова, Ю.В. Аксенова

Лаборатория фотофизики и фотохимии молекул, национальный исследовательский
Томский государственный университет, г. Томск, Россия
mariaashmarina6@gmail.com

Органические молекулы и их металлокомплексы обладают способностью поглощать и испускать электромагнитное излучение. Примером таких соединений являются координационные комплексы дипиррометенов, которые обладают интенсивными поглощением и люминесценцией в видимой и УФ-областях спектра. Известно, что их спектрально-люминесцентные характеристики чувствительны к положению и структуре лиганда, а также к окружению [1, 2]. Благодаря таким отличительным спектральным свойствам они могут использоваться в различных приложениях биологии и медицины. В связи с этим работы по установлению взаимосвязи структуры и свойств актуальны, так как они позволяют определить перспективное направление исследований.

В работе исследованы спектрально-люминесцентные свойства комплексов дипиррометенов цинка в различных органических растворителях. Данные молекулы отличаются введенными заместителями: тяжелыми атомами брома и йода, а также различными алкильными группами (см. рисунок). В результате экспериментальных исследований получены и проанализированы спектры поглощения, флуоресценции и фосфоресценции при различных температурах ($T = 298\text{ K}$, $T = 77\text{ K}$), а также возбуждения люминесценции.



Показано, что различия в структуре дипиррометеновых комплексов цинка и особенности сольватационного окружения не влияют на качественный вид спектров поглощения и люминесценции, но значительно сказываются на их количественные спектрально-люминесцентные характеристики. Для дибромзамещенных комплексов отмечено наличие эффективного долгоживущего излучения с высоким квантовым выходом фосфоресценции (для комплекса $\text{Zn}[\text{Br}_2(\text{CH}_3)_2(\text{C}_5\text{H}_{11})_2\text{dpm}]_2$ превышает 0,93) и длительным временем жизни триплетного состояния (для комплекса $\text{Zn}[\text{Br}_2(\text{CH}_3)_4\text{dpm}]_2$ составляет 5,94 мс).

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 21-73-00073.

1. Hiroaki Ito. Significant Enhancement of Absorption and Luminescence Dissymmetry Factors in the Far-Red Region: A Zinc(II) Homoleptic Helicate Formed by a Pair of Achiral Dipyrromethene Ligands // Chem. Eur. J. 2018., V. 24, P. 16889–16894.

2. Akseanova I., Bocharnikova E., Ashmarina M. Photonics of Halogenated Zinc(II) and Cadmium(II) Dipyrromethene Complexes // Colorants. 2022., V. 1., P. 298-306.

ПОЛИМОРФНАЯ МОДИФИКАЦИЯ СОЕДИНЕНИЯ ХЛОРИДА
МАРГАНЦА(II)
С ТРИФЕНИЛФОСФИНОКСИДОМ, ПРОЯВЛЯЮЩАЯ ПОЛЯРИЗОВАННУЮ
ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЮ

А.С. Берёзин

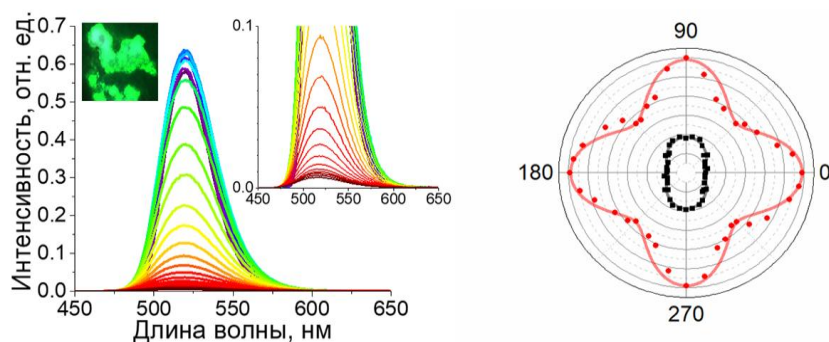
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, г. Новосибирск, Россия
berezin-1991@ngs.ru, berezin@niic.nsc.ru

Была получена новая полиморфная модификация координационного соединения $[(\text{Ph}_3\text{PO})_2\text{MnCl}_2]$ (**1**) (где Ph_3PO – трифенилфосфиноксид). Полученный полиморф проявляет зеленую люминесценцию с $\lambda \approx 518$ нм (см. рисунок) в результате $d-d$ -переходов Mn(II) (${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$) с зависимостью квантового выхода от длины волны возбуждения, обусловленной высокоэнергетическим переносом с органического фрагмента на ион марганца(II). Анализ спектров люминесценции выявил наличие двух полос эмиссии с $\lambda_1 = 515$ нм и $\lambda_2 = 528$ нм. Стоит отметить, что соединение **1** характеризуется высокими значениями параметров расщепления уровней в нулевом поле (D и E) и проявлением параметров расщепления высокого порядка (a и F).

Были получены плёнки соединения **1** на кварцевых пластинах с использованием метода «вращающейся подложки». Согласно данным рентгеновской дифракции, плёнки являются ориентированными вдоль направления $[001]$. Было установлено, что ориентированные пленки и монокристаллы соединения **1** проявляют двулучепреломление и угловую зависимость спектра поляризованной люминесценции (см. рисунок). Полученная угловая зависимость характерна для эмиссии диполя и квадруполья.

Для детального исследования оптических и магнитных свойств были проведены квантово-химические расчеты. Согласно полученным данным, соединение **1** характеризуется ромбическим тензором поляризуемости, что может приводить к двулучепреломлению и угловой зависимости спектра поляризованной люминесценции.

На основании полученных данных были предложены механизмы релаксации возбужденного состояния соединения **1**.



Температурная зависимость спектра фотолюминесценции ($\lambda_{\text{возб}} = 280$ нм) поликристаллического **1** (слева) и угловая зависимость интегральных интенсивностей полос люминесценции с $\lambda = 515$ нм (чёрный) и $\lambda = 528$ нм (красный) монокристалла **1** при 300 К (справа)

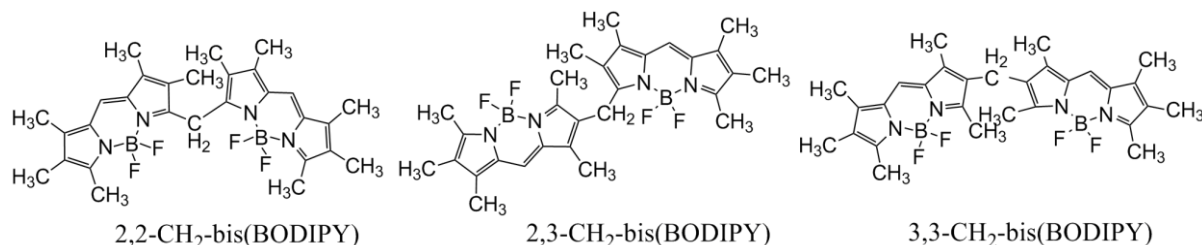
Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых – кандидатов наук МК-5375.2022.1.3.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СВОЙСТВ ДИПИРРОМЕТЕНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ BIS(BODIPY)

*М.В. Ашмарина, И.А. Конов, Е.Н. Бочарникова, Ю.В. Аксенова**Томский государственный университет, г. Томск, Россия**mariaashmarina6@gmail.com*

Известно, что комплексы дипиррометенов с борфторидами(BODIPY) обладают высоким поглощением и интенсивной флуоресценцией в видимой области электромагнитного излучения [1]. В отличие от мономеров, димерные комплексы bis(BODIPY) имеют высокую вероятность безызлучательного переноса энергии [2]. Благодаря этому они могут использоваться в качестве хемосенсоров, датчиков кислорода, флуоресцентных маркеров в различных областях биологии и медицины [3].

В работе были исследованы биядерные комплексы bis(BODIPY) с заместителями различного строения, которые содержат -CH₂-спейсер в различных положениях проксимальных пирролов (см. рисунок). Для данного ряда комплексов экспериментально изучены спектрально-люминесцентные свойства в различных органических растворителях при температурах от 80 К до 300 К.



Структурные формулы исследуемых соединений

Показано, что спектры флуоресценции зеркально отражают спектры поглощения и имеют максимумы в области 540–575 нм. Установлено, что эффективность флуоресценции bis(BODIPY) зависит от полярности растворителя и от температуры окружающей среды. В полярных средах (этанол) в диапазоне от 200 К до 300 К получена линейная зависимость интенсивности флуоресценции от температуры, которая может быть использована как калибровочная при создании оптических датчиков для определения температуры на основе данных комплексов в указанном диапазоне.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы развития Томского государственного университета (Приоритет-2030) (НИР № НУ 2.0.7.22 МЛ).

1. Loudet A., Burgess K. BODIPY Dyes and their derivatives: syntheses and spectroscopic properties // Chem. Rev. 2007., V. 107., P. 4891–4932.

2. Aksenovalu., Prokopenko A., Kuznetsova R., Antina L., Berezin M. Spectroscopic properties of bis(BODIPY) complexes // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2019., № 597.

3. Bumagina N., Antina E., Ksenofontov A., Antina L., Kalyagin A., Berezin M., Basic structural modifications for improving the practical properties of BODIPY// Coord. Chem. Rev., 2022., V. 469.

**РАТИОМЕТРИЧЕСКИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СЕНСОРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ
НА ОСНОВЕ СМЕШАННОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ
КОМПЛЕКСОВ ЛАНТАНИДОВ**

Ю.А. Белоусов, В.Е. Гончаренко, А.В. Сидорук, А.М. Лунёв
Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
г. Москва, Россия
belousov@inorg.chem.msu.ru

Люминесцентные свойства координационных соединений лантанидов могут быть использованы в различных материалах – светоизлучающих устройствах (в том числе OLED), в задачах биовизуализации, ир-конверсии, а также в сенсорных материалах [1]. Первое поколение таких материалов использовало различные эффекты сенсibilизации или тушения люминесценции соединений индивидуальных лантанидов (turn on и turn off сенсоры) [2]. Чаще всего исследуются turn off сенсоры. Такие материалы могут быть весьма чувствительными, но обладают низкой селективностью, т.к. тушителями люминесценции могут выступать различные соединения и ионы: нитроароматика, катионы d-металлов (особенно Fe^{3+}) и др. Turn on сенсоры обычно более селективны и направлены создаются для детектирования конкретной категории аналитов, однако их ключевой недостаток – слабая чувствительность, обусловленная сложностью детектирования малого приращения аналитического сигнала, а также мешающее действие тушителей.

Новое поколение лантанид-содержащих люминесцентных сенсорных материалов оперирует ратиометрическим откликом, т.е. соотношением интегральных интенсивностей полос, отвечающих эмиссии двух различных катионов лантанидов, или эмиссии катиона лантанида и люминесценции лиганда. В таком случае, один из источников люминесценции выступает в качестве внутреннего стандарта, повышая точностью определения концентрации аналита. Применение металл-органических каркасных полимеров (МОКП) при подходящем соотношении диаметра пор и размеров молекулы или иона-аналита позволяет существенно повысить селективность таких сенсоров.

В нашей группе предложены селективные и чувствительные ратиометрические сенсорные материалы для определения молекул воды в различных средах (D_2O , органические растворители) [3], катионов Zn^{2+} , анионов аминокислот и др., основанные на производных [1H]-1,2,3-триазол-4,5-дикарбоновой кислоты, N-карбоксиметил-пиразол-3,5-дикарбоновой кислоты, 1-фенил-3-метил-4-циклогексилкарбонил-пиразол-5-она. В докладе рассказывается о том, какие подходы к дизайну всей люминесцентной системы позволяют получить сенсор на тот или иной аналит, а также каков в разных случаях механизм сенсорного отклика.

1. Belousov Y.A., Drozdov A.A., Taydakov I.V., Marchetti F., Pettinari R., Pettinari C. Lanthanide azolecarboxylate compounds: Structure, luminescent properties and applications // Coord. Chem. Rev. 2021., V. 445., P. 214084.

2. Лунёв А. М., Белоусов Ю.А. Люминесцентные сенсорные материалы на основе комплексов редкоземельных элементов для детектирования катионов, анионов и малых молекул // Известия Академии Наук. Серия Химическая, 2022., С. 1–33.

3. Gontcharenko V.E., Lunev A.M., Taydakov I.V., Korshunov V.M., Drozdov A.A., Belousov Y.A. Luminescent lanthanide-based sensor for H_2O detection in aprotic solvents and D_2O // IEEE Sens. J. 2019., V.19., P. 7365–7372.

НАДМОЛЕКУЛЯРНО-ОРГАНИЗОВАННЫЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СРЕДЫ

Ю.Г. Галяметдинов

*Казанский национальный исследовательский технологический университет,
г. Казань, Россия
yugal2002@mail.ru*

Надмолекулярно-организованные среды в настоящее время интенсивно исследуются в связи с возможностью целенаправленного управления свойствами материалов на их основе с помощью различных внешних воздействий («Smart materials»). Одними из перспективных классов соединений в этой области являются жидкие кристаллы (ЖК) и квантовые точки. Основным практическим свойством ЖК соединений является возможность получения упорядоченных сред с одноосным расположением молекул. Жидкокристаллические соединения лантаноидов и квантовые точки (КТ) в мезофазе в этом аспекте представляют большой интерес вследствие возможности объединения ориентационного поведения ЖК мезофаз с монохроматической люминесценцией и интересными магнитными свойствами некоторых ионов Ln^{3+} и парамагнитных КТ. Это открывает возможности создания мультифункциональных материалов на их основе с уникальными практическими свойствами.

Показаны работы по изучению свойств люминофоров (координационных соединений лантаноидов(III) и квантовых точек) в органических средах, таких как термотропные и лиотропные ЖК, обладающие эффективной люминесценцией [1, 2]. Получены парамагнитные КТ и исследованы их свойства с помощью метода ЭПР [3]. Показано, что введение соединений лантаноидов(III) и квантовых точек в ЖК смеси представляет собой перспективный способ получения магнитоуправляемых сред с регулируемой интенсивностью люминесценции. Установлена возможность усиления интенсивности люминесценции люминофоров путем создания композитов с полимерами и с помощью плазмонных гетероструктур [4]. Рассмотрены перспективы практического использования полученных люминесцентных сред в качестве хемосенсоров на биоактивные вещества [5] и бесконтактных термометров [6].

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда, проект № 18-13-00112.

1. Knyazev A.A., Karyakin M.E., Krupin A.S., Galyametdinov Y.G. Influence of β -diketone structure on optical properties of formed by Eu(III) adducts photostable transparent films with effective luminescence // *Dyes and Pigments*. 2022., V. 201., P. 110233.
2. Selivanova N.M., Gubaidullin A.T., Galyametdinov Y.G. Characterization of hexagonal lyotropic liquid crystal microstructure: Effects of vitamin E molecules // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2021., V. 620., P. 126570.
3. Galyametdinov Y.G., Sagdeev D.O., Sukhanov A.A., Voronkova V.K., Shamilov R.R. Monitoring of the mechanism of Mn ions incorporation into quantum dots by optical and EPR-spectroscopy // *Photonics*. MDPI. 2019., V. 6., I. 4., P. 107.
4. Knyazev A.A., Krupin A.S., Galyametdinov Y.G. Luminescence behavior of PMMA films doped with Tb (III) and Eu(III) complexes // *Journal of Luminescence*. 2022., V. 242., P. 118609.
5. Selivanova N.M., Galyametdinov Y.G.. Terbium(III) as a fluorescent probe for molecular detection of ascorbic acid // *Chemosensors*. 2021., V. 9., I. 6., P. 134.
6. Galyametdinov Y.G., Krupin A.S., Knyazev A.A. Temperature-sensitive chameleon luminescent films based on PMMA doped with europium(III) and terbium(III) anisometric complexes // *Inorganics*. 2022., V. 10., I. 7., P. 94.

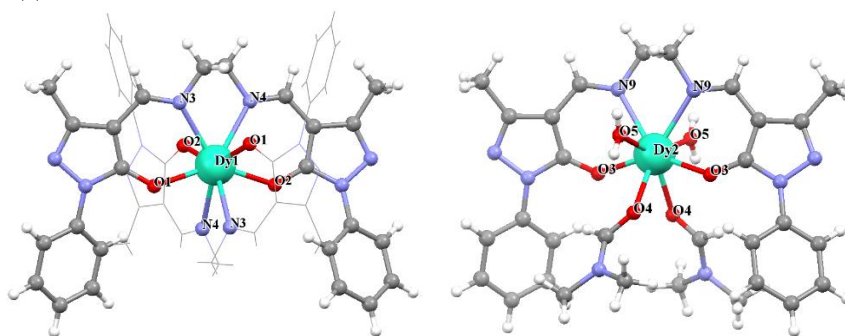
КАТИОН-АНИОННЫЕ КОМПЛЕКСЫ ЛАНТАНИДОВ КАК НОВЫЙ КЛАСС
ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ МАГНИТОВ

А.Н. Гусев, Ю.И. Балуда

*Крымский федеральный университет им. В.И.Вернадского, г. Симферополь, Россия
galex0330@rambler.ru*

Бифункциональные материалы на основе молекул, сочетающие люминесценцию с магнитными свойствами, исследованы крайне слабо, несмотря на то, что эти системы могут открыть новые горизонты в различных областях применения, таких как хранение информации, зондирование (оптическое обнаружение магнитных соединений) и биологическая визуализация. Основная причина, объясняющая такую ситуацию, заключается в том, что обычные спиновые носители, такие как парамагнитные ионы переходных металлов Mn(III), Co(II), Ni(II), не только не проявляют эмиссионных свойств, но и обычно тушат люминесценцию органических красителей, которые могут быть использованы в качестве лигандов в молекулярных структурах.

С целью развития молекулярного дизайна люминесцентных молекулярных магнитов была апробирована новая стратегия, заключающаяся в использовании катион-анионных комплексов тербия(III) и диспрозия(III) в которых анионная часть отвечает за оптические свойства, а катионная - за магнитные. Целевые комплексы были получены на основе N,N'-этиламинбис[1-фенил-3-метил-4-формилимино-2-пиразолин-5-она] (H₂L). Комплексы имеют состав [LnL(H₂O)(DMF)₂][LnL₂]. Строение комплексов доказано методами РСА.



Строение комплекса катионной (слева) и анионной (справа) частей комплекса диспрозия

Эффективное экранирование центрального атома анионного комплекса от влияния молекул растворителя в сочетании с подходящим значением энергии триплетного комплекса позволяет реализоваться эффективной (квантовый выход для 11,8 для комплекса Tb и 1,2% для комплекса Dy) фотоэмиссии. Высокая анизотропия ближайшего окружения в катионной части обеспечивает реализацию молекулярного магнетизма (комплекс Tb $t_0 = 6 \cdot 10^{-8}$ s, $\Delta E/k_B = 85$ K; комплекс Dy $t_0 = 9,5 \cdot 10^{-11}$ s, $\Delta E/k_B = 300$ K).

Работа выполнена при поддержке проекта № FZEG-2020-0030 госзадания МОН России.

**ПОЛИМОРФНО-ЗАВИСИМАЯ ФОСФОРЕСЦЕНЦИЯ
ЦИКЛОМЕТАЛЛИРОВАННЫХ КОМПЛЕКСОВ ПЛАТИНЫ(II) И ЕЕ СВЯЗЬ
С НЕКОВАЛЕНТНЫМИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯМИ**

М.А. Кинжалов

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

Томский политехнический университет, г. Томск, Россия.

m.kinzhalov@spbu.ru

Люминесцентные материалы на основе координационных соединений переходных металлов имеют фундаментальный и прикладной интерес в связи с их использованием в качестве хемосенсоров, фотокатализаторов и для изготовления светоизлучающих устройств [1]. Эффективная фосфоресценция координационных соединений переходных металлов обусловлена эффектом тяжелого атома, который индуцирует сильное спин-орбитальное взаимодействие, что способствует быстрому интеркомбинационному переходу и формально запрещенному по спину триплетному излучательному распаду. Люминесцентные свойства координационных соединений связаны с конформацией и кристаллической упаковкой, поэтому разные полиморфы одного и того же соединения могут проявлять разные фотофизические свойства. Контроль образования той или иной полиморфной формы является сложной задачей из-за сложности множественных взаимодействий комплекс-комплекс и комплекс-растворитель, происходящих при кристаллизации.

Соединения $d^8\text{-Pt}^{\text{II}}$ обычно имеют плоско-квадратную геометрию координационного полиэдра с открытыми аксиальными координационными позициями, что облегчает нековалентное связывание с металлоцентром. Нековалентные взаимодействия с металлоцентром могут изменить свойства основного и возбужденного состояний координационных соединений Pt^{II} и, следовательно, их фотофизические параметры. Металлофильные взаимодействия меняют профиль излучения и сдвигают излучение в красную область за счет изменения характера возбужденного состояния с ПЗМЛ на ПЗММЛ [2]. В то же время, агрегация за счёт галогенной связи или $d_z^2 \cdots \pi$ -дырочного взаимодействия, как правило, не приводит к изменению цвета излучения, но может сопровождаться изменением квантового выхода люминесценции [3].

В докладе будут обобщены результаты наших исследований, направленных на выявление влияния нековалентных взаимодействий на фотофизические характеристики циклометаллированных комплексов платины(II).

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

1. Kinzhalov M.A., Grachova E.V., Luzyanin K.V. Tuning the luminescence of transition metal complexes with acyclic diaminocarbene ligands // Inorg. Chem. Front. 2022., V. 9., № 3., P. 417.
2. Sokolova E.V., Kinzhalov M.A., Bokach N.A. et al // in press
3. Katkova S.A., Kinzhalov M. A. et al. Modulation of luminescence properties for [cyclometalated]- $\text{PtII}(\text{isocyanide})$ complexes upon co-crystallisation with halosubstituted perfluorinated arenes // New J. Chem. 2021., V. 45., № 6., P. 2948.

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ ЦИКЛИЧЕСКИЕ ПИРАЗОЛАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ
СЕРЕБРА(I) С АРОМАТИЧЕСКИМИ АМИНОВЫМИ ПРОИЗВОДНЫМИ

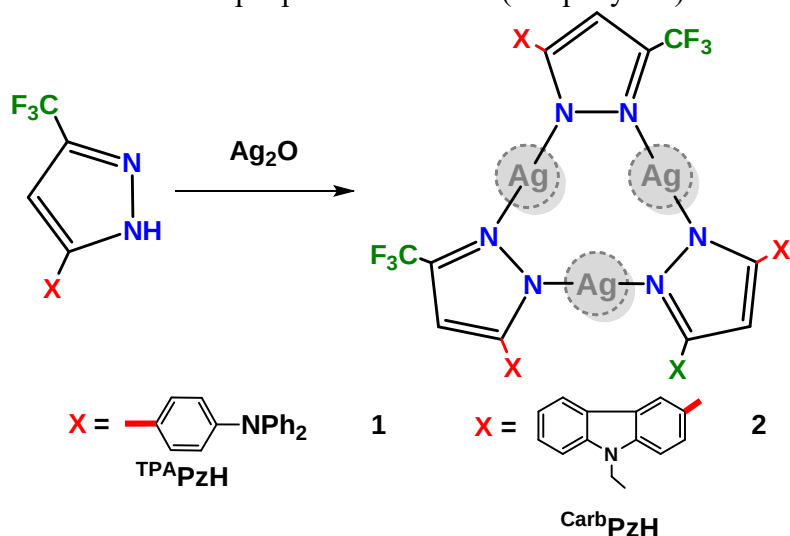
А.А. Титов, О.А. Филиппов, Е.С. Шубина

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

г. Москва, Россия

tit@ineos.ac.ru

Циклические пиразолатные комплексы металлов 11 группы представляют значительный практический интерес в качестве кандидатов для создания светоиспускающих материалов в виду их фотофизических свойств, экологичности и низкой себестоимости [1, 2]. Получение новых комплексов серебра(I) и меди(I) с улучшенными фотофизическими свойствами является перспективной задачей. В рамках работы проведена модификация пиразолатного лиганда за счет введения флуорофорных групп – трифениламина (^{TPA}PzH) и карбазола (^{Carb}PzH), и получены новые трехъядерные комплексы серебра на их основе (см. рисунок).



Структурные формулы пиразолов и трехчленных комплексов серебра

Полученные соединения являются первым примером пиразолатов серебра, люминесцирующих в растворе. Показана зависимость светоиспускания от агрегации комплексов в растворе. При переходе в твердое состояние основное влияние на фотофизическое поведение оказывают межмолекулярные взаимодействия. Проведено квантовохимическое моделирование, объясняющее природу наблюдаемой эмиссии.

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

1. Zheng J., Lu Z., Wu K., Ning G.H., Li D., Coinage-metal-based cyclic trinuclear complexes with metal-metal interactions: theories to experiments and structures to functions // Chem. Rev., 2020. V. 120., P. 9675–9742.

2. Titov A.A., Smol'yakov A.F., Godovikov I.A., Chernyadyev A. Yu., Molotkov, A.P., Loginov D.A., Filippov O.A., Belkova N.V., Shubina E.S., The role of weak intermolecular interactions in photophysical behavior of isocoumarins on the example of their interaction with cyclic trinuclear silver(I) pyrazolate // Inorg. Chim. Acta. 2022., V. 539., P. 121004.

**НОВЫЕ ВЫСОКОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИЕ
КАРКАСЫ ДЛЯ ОБНАРУЖЕНИЯ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ И
ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ В ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЕ****В.П. Федин***Институт неорганической химии им. Николаева СО РАН, г. Новосибирск, Россия
cluster@niic.nsc.ru*

Люминесцентные металл-органические каркасы (LMOF) с их кристаллической природой, структурным разнообразием, постоянной пористостью, а также регулируемой функциональностью выделяются как уникальный тип датчиков по сравнению с другими традиционными люминесцентными материалами [1]. Одним из важнейших направлений исследования становится разработка высокочувствительных/высокоселективных и простых в использовании люминесцентных сенсоров на основе пористых LMOF для детекции биологически активных и других соединений, загрязняющих окружающую среду.

Три новых гетерометаллических металл-органических координационных полимеров (МОКП) с 2,5-тиофендикарбоксилатными и 2,5-фурандикарбоксилатными лигандами $(\text{H}_2\text{NMe}_2)[\text{LiZn}(\text{dmf})(\text{tdc})_2] \cdot \text{DMF} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\{\text{LiZn}\}_2\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{dmf})_6(\text{tdc})_6] \cdot 6\text{DMF} \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{dmf})_2(\text{fdc})_3] \cdot 2\text{DMF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ были получены в условиях сольвотермального синтеза из предварительно синтезированного молекулярного пивалатного комплекса $[\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{py})_2(\text{piv})_6]$. Строение этих МОКП определено методом рентгеноструктурного анализа монокристаллов. Активированный каркас $[\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{dmf})_2(\text{fdc})_3]$ демонстрирует перманентную пористость с рассчитанным значением площади поверхности по БЭТ, равным $287 \text{ м}^2/\text{г}$. Электронейтральные каркасы способны сорбировать ионы тяжелых металлов Pb^{2+} , Hg^{2+} и Cd^{2+} из раствора, при этом наблюдается сильное изменение интенсивности люминесценции и квантовых выходов (увеличение на порядок) [2].

Синтезирован новый дикарбоксилатный лиганд - 4,7-ди(п-карбоксифенил)-2,1,3-бензоксадиазол, который был использован для получения металл-органического каркаса на основе циркония(IV), декорированного 2,1,3-бензоксадиазолом, $\text{UiO-68}(\text{bod})$. Рентгеноструктурный анализ монокристалла показал, что он принадлежит к семейству UiO-68 с топологией fsc . Каркас $\text{UiO-68}(\text{bod})$ показал высокий квантовый выход фотолюминесценции (35%) и сильный отклик флуоресценции на аммиак и алифатические амины в воде. Пределы обнаружения аминов находились в диапазоне 60-240 нМ, в то время как для аммиака предел обнаружения составлял всего 6,5 частей на миллиард (384 нМ), что является лучшим значением среди МОКП, чувствительных к NH_3 в водных растворах. Изготовлены бумажные тест-полоски для простого и экспресс-определения аммиака/аминов в воде [3].

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 19-73-20087).

1. Агафонов М.А., Александров Е.В., Артюхова Н.А. и др. // Журн. Структур. Химии // 2022., Т. 63., №5, С. 535.
2. Sopianik A.A., Barsukova M.O., Kovalenko K.A., Samsonenko D.G., Fedin V.P. // Dalton Transactions, 2021., V. 50., P. 2807.
3. Pavlov D.I., Sukhih T.S., Ryadun A.A., Matveevskaya V.V., Kovalenko K.A., Benassi E., Fedin V.P., Potapov A.S. // J. Mat Chem. C., 2022., V. 10., P. 5567.

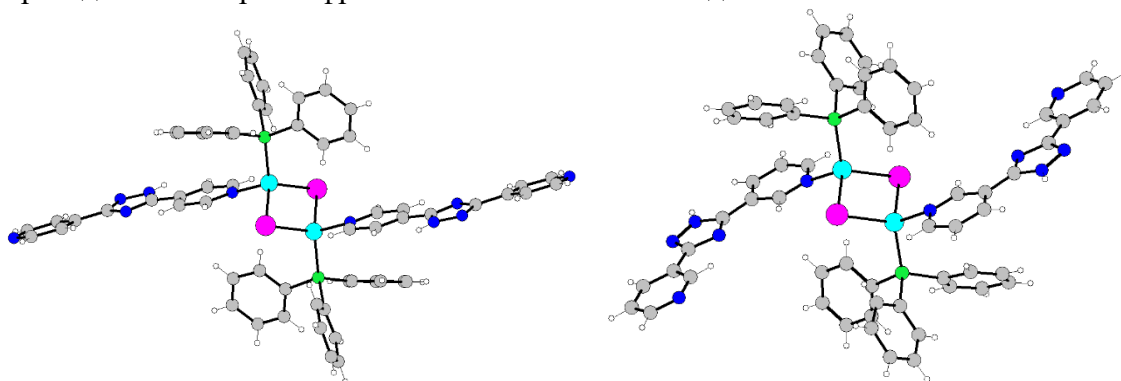
ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ МЕДИ(I)
С 1,2,4-ПИРИДИЛТРИАЗОЛАМИ: ФОТО-, ТЕРМО-, МЕХАНОХРОМИЗМ

Е.В. Брага, А.Н. Гусев, Е.А. Замниус

*Крымский федеральный университет им. В.И. Вернадского, г. Симферополь, Россия
braga.yelena@ya.ru*

В рамках поиска новых коммерчески доступных и эффективных люминофоров синтезирована и исследована серия комплексных соединений меди(I) с 3,5-(пиридин-4-ил)-1,2,4-триазолом, 3,5-(пиридин-3-ил)-1,2,4-триазолом, 3-(пиридин-4-ил)-5-(пиридин-3-ил)-1,2,4-триазолом, 3-(пиридин-4-ил)-5-фенил-1,2,4-триазолом, 3-(пиридин-3-ил)-5-фенил-1,2,4-триазолом. Целевые комплексы получали как комплексобразованием в растворах, так и методом механосинтеза путем механического растирания исходных реагентов.

Комплексы охарактеризованы различными методами: элементным и термическим анализами, а также масс-, УФ и ИК-спектроскопией. Строение комплексов установлено по данным РСА. Согласно последним все комплексы имеют биядерное строение, в котором два мономерных фрагмента связаны галогенидными мостиками.



Строение комплекса меди(I) с 3,5-(пиридин-4-ил)-1,2,4-триазолом (слева) и 3,5-(пиридин-3-ил)-1,2,4-триазолом (справа)

Все синтезированные комплексы в твердом состоянии демонстрируют эффективную фосфоресценцию (квантовый выход до 52%) при комнатной температуре в видимой области спектра ($\lambda = 507\text{--}606$ нм). Для комплекса с 3-(пиридин-4-ил)-5-фенил-1,2,4-триазолом наблюдаются механоактивированная и зависящая от возбуждения люминесценция. Проанализирован механизм фотолюминесценции синтезированных соединений. Показано, что высокая эффективность связана с реализацией TADF-эффекта.

Работа выполнена при финансовой поддержке – РНФ (проект 22-73-00043).

ФОСФОРЕСЦЕНТНЫЕ МИЦЕЛЛЫ НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСОВ ИРИДИЯ(III) И ПЛАТИНЫ(II) ДЛЯ ВНУТРИКЛЕТОЧНОГО СЕНСИНГА КИСЛОРОДА

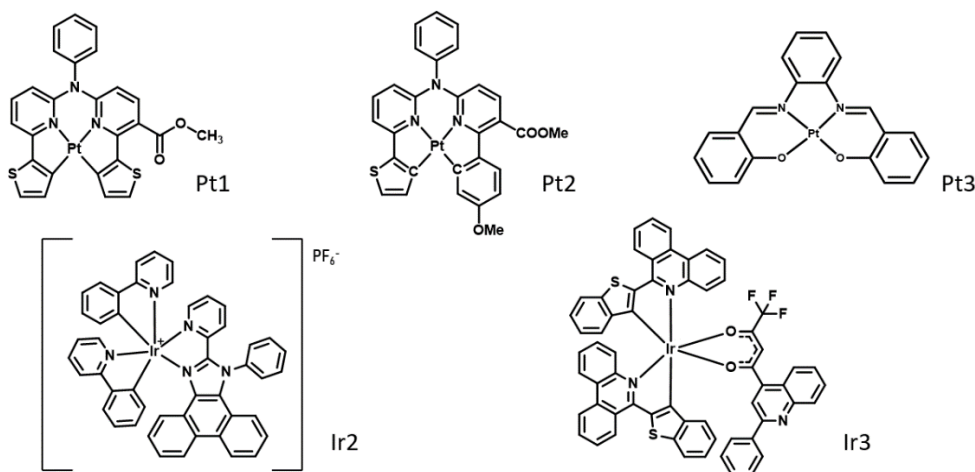
*А.А. Елистратова, А.И. Соломатина, Ю.Р. Шакирова, К.М. Кузнецов,
П.С. Челушкин, С.П. Туник*

*Санкт-Петербургский государственный университет, г. Санкт-Петербург, Россия
anastasia0905@yandex.ru*

Молекулярный кислород имеет важнейшее значение для функционирования аэробных клеток. Визуализация градиентов концентрации кислорода в клетках и тканях могла бы способствовать как проведению новых фундаментальных исследований метаболических процессов, так и развитию прикладных методов диагностики патологических состояний, сопровождающихся гипоксией. Поэтому разработка новых кислородных биосенсоров является важнейшей исследовательской задачей.

Один из наиболее надёжных методов определения концентрации кислорода состоит в измерении времен жизни фосфоресценции (PLIM) люминесцентного зонда. Перспективными зондами для PLIM являются комплексы переходных металлов, однако для повышения их растворимости в воде, снижения токсичности и защиты от взаимодействия с биомолекулами необходима их инкапсуляция в носитель.

В данной работе фосфоресцентные комплексы иридия(III) и платины(II) (см. рисунок) были инкапсулированы в мицеллы блок-сополимеров с гидрофильным блоком полиэтиленоксида и различными гидрофобными блоками: поликапролактоном (PCL-*b*-PEO), полиметилметакрилатом (PMMA-*b*-PEO), полибутадиеном, полистиролом, полидиметилсилоксаном. Далее, для каждой пары «люминофор@блок-сополимер» был проведён скрининг фотофизических свойств и цитотоксичности, и произведена оценка применимости полученных частиц как кислородных биосенсоров.



Структуры и обозначения люминофоров

На основании скрининга для более детальных исследований были выбраны системы с наименьшей чувствительностью к биологическому микроокружению — Ir3@PMMA, Ir3@PCL, Pt1@PMMA, Pt3@PMMA.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 20-53-S52001 на оборудовании РЦ «Методы анализа состава вещества», «Оптические и лазерные методы исследования вещества», «Магнитно-резонансные методы исследования» и «Диагностики функциональных материалов для медицины и фармакологии» научного парка СПбГУ.

СИНТЕЗ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ
РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ С ДИФЕНИЛФОСФИНОВОЙ КИСЛОТОЙ

Е.А. Иванова¹, К.С. Смирнова¹, И.П. Поздняков², Е.В. Лидер¹

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

²Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН,

г. Новосибирск, Россия

ivanovaea@niic.nsc.ru

Получение координационных соединений лантанидов(III) и исследование их свойств является актуальным направлением современной химии. Такие комплексы обладают ярко-выраженными фотолюминесцентными свойствами и могут быть использованы для создания OLED-материалов и маркеров для биовизуализации.

В данной работе синтезированы координационные соединения ряда редкоземельных металлов с дифенилфосфиновой кислотой (L). Все комплексы охарактеризованы набором физико-химических методов анализа. Показано, что полученные соединения можно описать общей формулой $[LnL_3]$ ($Ln = Eu^{3+}, Tb^{3+}, Sm^{3+}$ и Gd^{3+}), методом рентгенофазового анализа установлена изоструктурность всех комплексов. DFT-расчеты лиганда показали, что электронная плотность на НОМО орбитали в основном сосредоточена на кислороде (P=O), а при переходе на LUMO орбиталь происходит ее перераспределение на фенильную группу и фосфор (см. рисунок 1).

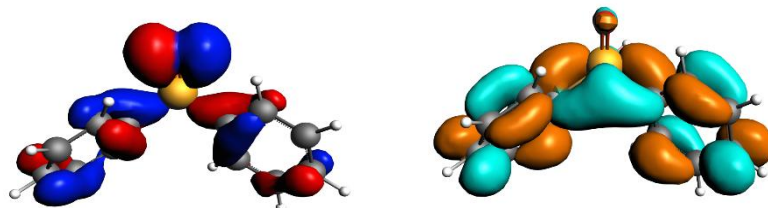


Рис. 1. НОМО (слева) и LUMO (справа) орбитали лиганда

Исследованы фотолюминесцентные свойства всех соединений – получены данные о квантовых выходах люминесценции и временах жизни возбужденных состояний. В спектре эмиссии лиганда наблюдается однополосная флуоресценция в ультрафиолетовой области с максимумом на 270 нм. Для комплексов европия(III) и тербия(III) наблюдаются интенсивные свечения свойственных для этих металлов цветов, а в спектрах излучения присутствуют характерные узкие полосы (см. рисунок 2). При комплексообразовании увеличивается квантовый выход, в случае комплекса $Eu(III)$ он составляет 31%, а для комплекса $Tb(III)$ – 46%.

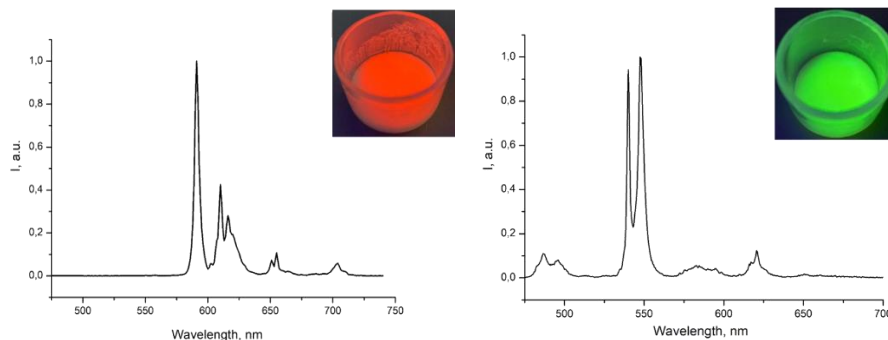


Рис. 2. Спектры эмиссии комплексов $[EuL_3]$ и $[TbL_3]$ при $\lambda_{ex} = 250$ нм

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-73-10207).

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ КООРДИНАЦИОННО-СШИТЫХ ПОЛИСИЛОКСАНОВ: СИНТЕЗ И СВОЙСТВА

Э.Е. Ким¹, Ю.Н. Кононевич¹, Ю.С. Дюжикова¹, Д.С. Ионов², Д.А. Ханин¹,
Г.Г. Никифорова¹, О.И. Щеголихина¹, В.Г. Васильев¹, А.М. Музафаров^{1,2}

¹Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН,
г. Москва, Россия

²Центр фотохимии РАН, г. Москва, Россия

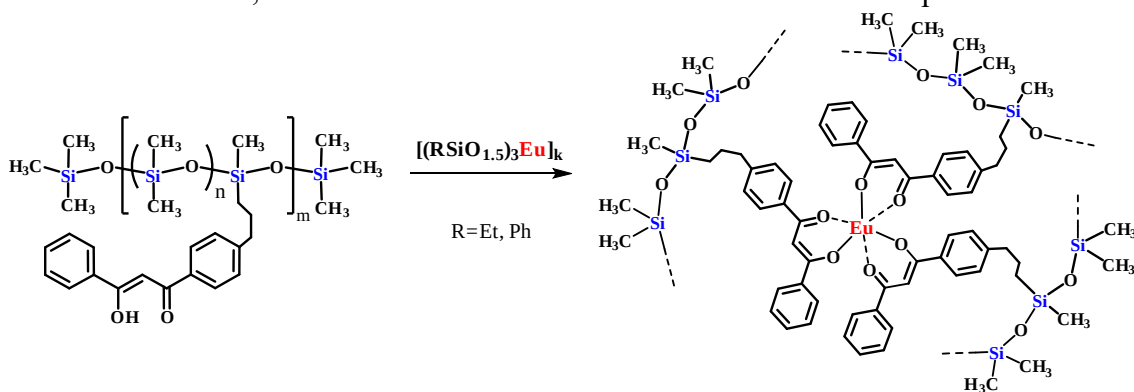
³Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова,
г. Москва, Россия
ela-kim@mail.ru

В настоящее время материалы, обладающие люминесцентными свойствами, привлекают все больше внимания со стороны исследователей в силу их ценных характеристик и высокого потенциала для практического применения. Полисилоксаны являются одними из распространенных полимеров, применяемых для получения люминесцентных материалов [1], в силу таких свойств, как термическая и химическая стабильность, прозрачность в видимом и УФ-диапазоне, эластичность и гибкость, а также возможность тонкой настройки физических свойств итоговых материалов. Люминесцентные полисилоксаны могут обладать способностью к самозалечиванию, использоваться в сферах фотоники и сенсинга.

В данной работе для получения люминесцентных материалов был использован подход, заключающийся в сшивании полимерных цепей за счет координационного взаимодействия между ионами металла и органическими лигандами, распределенными в полимерной цепи (см. рисунок). Таким образом, ионы Eu^{III} здесь выступают в качестве сшивающего агента и источника люминесценции, химически связанного с полимерной матрицей.

В качестве источника ионов Eu^{III} были использованы органометаллосилоксаны, которые, в отличие от неорганических солей, растворимы в органических растворителях, а также являются более совместимыми с силоксановой матрицей в силу сходного строения.

Таким образом, в данной работе был разработан подход для получения новых люминесцентных материалов, изучены их физико-химические, механические, оптические свойства, а также способность к самозаживлению и сенсорные свойства.



Общая схема получения сшитых люминесцентных полисилоксанов

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (Грант № 18-73-10152).

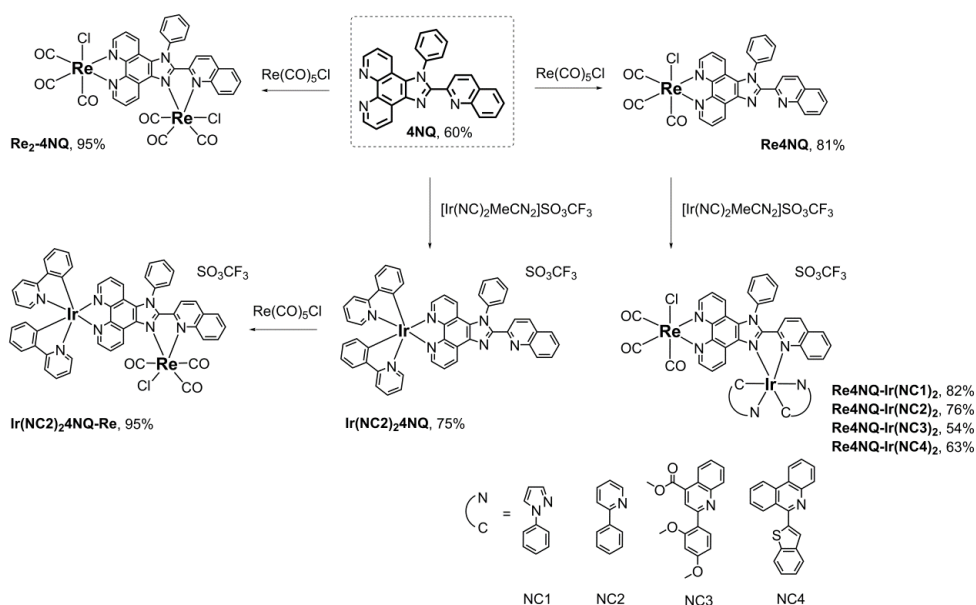
1. Zuo Y. Silicon-assisted unconventional fluorescence from organosilicon materials // Coord. Chem. Rew. 2021., № 438., P. 213887.

НАСТРОЙКА ФОТОФИЗИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ БИЯДЕРНЫХ
КОМПЛЕКСОВ Re(I)-Re(I) И Re(I)-Ir(III) НА ОСНОВЕ ХЕЛАТНОГО
ДИТОПНОГО ЛИГАНДА

К.С. Кисель, Ю.Р. Шакирова, С.П. Туник

Санкт-Петербургский государственный университет, г. Санкт-Петербург, Россия
kristinakisel@yandex.ru

Создание люминесцентных материалов с уникальными фотофизическими характеристиками для решения фундаментальных и технологических проблем в области визуализации, сенсинга и при создании оптоэлектронных устройств возможно посредством объединения хромофорных центров различной природы [1, 2]. В рамках настоящего исследования были синтезированы двухкомпонентные системы, состоящие из рениевых(I) и иридиевых(III) структурных единиц. Для связывания данных фрагментов был использован хелатный дитопный лиганд, содержащий фенантролиновую и имидазол-хинолиновую функции (см. схему).



Координация рениевого структурного мотива к имидазол-хинолиновому фрагменту привела к падению эффективности люминесценции на порядок в случае Re₂-4NQ и на два порядка в случае Ir(NC₂)₂-4NQ-Re в сравнении с комплексами Re₄NQ и Re₄NQ-Ir(NC₂)₂ соответственно. При этом введение циклометаллированных фрагментов вида {Ir(NC)₂} в структуру исходного монометаллического комплекса Re₄NQ способствовало увеличению интенсивности излучения и тонкой настройке эмиссионных характеристик целевых гетерометаллических систем типа Re₄NQ-Ir(NC)₂.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ 19-73-20055 с использованием ресурсных центров Научного парка СПбГУ: «Магнитно-резонансные методы исследования», «Методы анализа состава вещества», «Оптические и лазерные методы исследования вещества», «Рентгенодифракционные методы исследования».

1. Kisel, K.S. et al. Linking ReI and PtII Chromophores with aminopyridines: a simple route to achieve a complicated photophysical behavior // Chem. A Eur. J. 2017., V. 23., № 47., P. 11301–11311.

2. Kisel, K.S. et al. Supramolecular Construction of Cyanide-bridged ReI diimine multichromophores // Inorg. Chem. 2019., V. 58., № 3., P. 1988–2000.

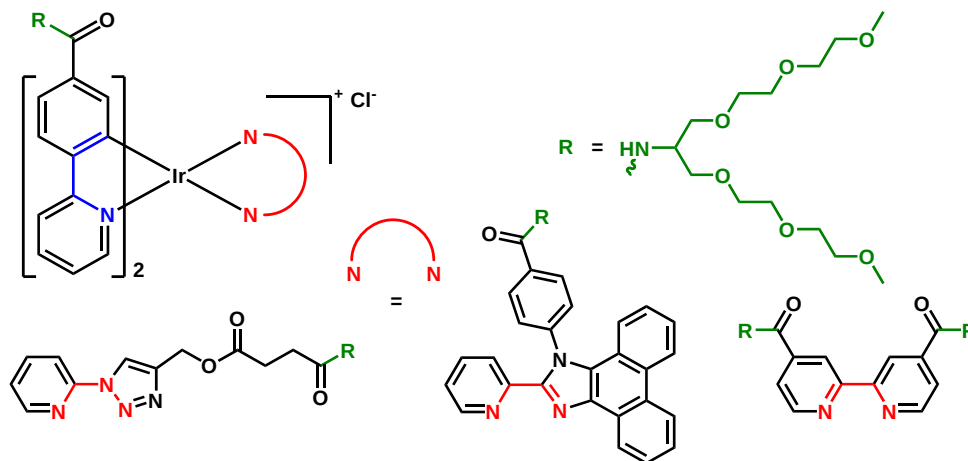
ФОСФОРЕСЦЕНТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ Ir(III) – СЕНСОРЫ МОЛЕКУЛЯРНОГО КИСЛОРОДА ДЛЯ БИОИМИДЖИНГА

И.С. Критченков, М.П. Самандарсангари, С.П. Туник

Санкт-Петербургский государственный университет, г. Санкт-Петербург, Россия
i.s.kritchenkov@spbu.ru

Кислород играет важную роль в функционировании аэробных организмов. Отклонение его концентрации от нормы может свидетельствовать о наличии или вызывать ряд патологических процессов. Фосфоресцентные комплексы активно используются в качестве сенсоров кислорода в экспериментах по биоимиджингу. Тушение фосфоресценции, лежащее в основе сенсорного отклика на молекулы O_2 , происходит за счет переноса энергии от возбужденного триплетного состояния комплекса к основному триплетному состоянию кислорода. Подобные сенсоры позволяют визуализировать опухоли, характеризующиеся пониженной оксигенацией, изучать потребление кислорода в различных метаболических процессах, оценивать эффективность терапии или степень развития определенной патологии [1].

Нами синтезирован и изучен ряд новых комплексов Ir(III) (см. рисунок). Данные комплексы проявляют эффективную кислород-зависимую фосфоресценцию, растворимы в водных средах и имеют низкую цитотоксичность. В дальнейшем планируется применить эти соединения в экспериментах по биоимиджингу, чтобы оценить их применимость в качестве *in vitro* и *in vivo* сенсоров кислорода для определения степени гипоксии, как в нормальных, так и в опухолевых клетках. Природа дииминовых лигандов существенно влияет, как на биологические, так и на фотофизические свойства целевых комплексов. Поэтому нами были всесторонне изучены их фотофизические характеристики, а также будут проведены дополнительные биологические эксперименты для определения динамики интернализации, локализации в клетках, стабильности и калибровки сенсорного отклика.



Структуры фосфоресцентных комплексов Ir(III), полученных в рамках работы

Работа выполнена с использованием оборудования Научного парка СПбГУ (ресурсные центры «Магнитно-резонансные методы исследования» и «Методы анализа состава вещества».

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ – грант № 18-73-10021.

1. Chelushkin P.S., Shakirova J.R., Kritchenkov I.S., Baigildin V.A., Tunik S.P. Phosphorescent NIR emitters for biomedicine: applications, advances and challenges // Dalton Transactions., 2022., V. 51., P. 1257–1280.

НЕОБЫЧНАЯ ТРАНСФОРМАЦИЯ α -АМИНОФОСФИНА
С ФОТОАКТИВНЫМ БЕНЗАТИАЗОЛЬНЫМ ЗАМЕСТИТЕЛЕМ
В КООРДИНАЦИОННОЙ СФЕРЕ КОМПЛЕКСОВ
ПЛАТИНЫ И ПАЛЛАДИЯ

П.А. Мартыненко^{1, 2}, М.Ю. Афонин¹, Т.С. Сухих¹, Д.А. Баширов¹,
С.Н. Конченко¹

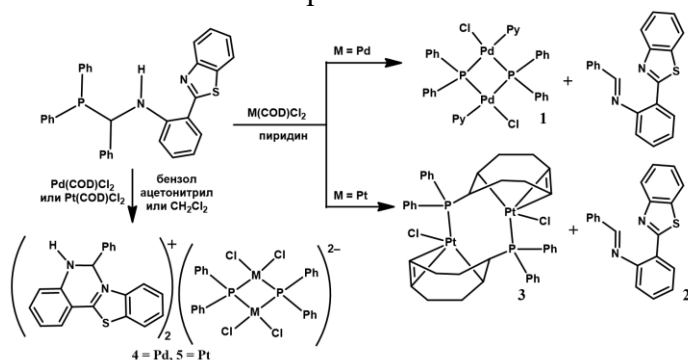
¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, г. Новосибирск, Россия

²Новосибирский государственный университет (НГУ), г. Новосибирск, Россия

p.martynenko@g.nsu.ru

α -Аминофосфины, в которых атомы Р и N разделены углеродным мостиком, являются перспективным классом бидентатных лигандов, способных координироваться к различным ионам металлов – как жестким, так и мягким кислотам Льюиса. Кроме того, модификация α -аминофосфинов за счёт введения хромофорных групп и исследование их координационной способности по отношению к таким активным металлам, как платина и палладий, может приводить к весьма интересным результатам.

Так, нами было установлено, что в реакциях $[M(COD)Cl_2]$ ($M = Pd, Pt$; COD = 1,5-циклооктадиен) с α -аминофосфином $Ph_2PCH(Ph)NH-pbt$ (pbt = 2-фенилбензотиазол) происходит гетеролитический разрыв связи Р–С фрагмента {Р–С–N} с образованием частицы $\{Ph_2P\}^-$ (см. рисунок). Такая частица либо координируется к атомам металла (комплекс **1**), либо взаимодействует с циклооктадиеном (COD), приводя к $\{Ph_2PCOD\}^-$, зафиксированному в виде лиганда в комплексе **3**. Продуктами трансформации гетероциклической части являются либо катионная частица с замкнутым циклом (по типу дигидрохиназолина) в соединениях **4** и **5**, либо (в присутствии основания – пиридина) ее депротонированный вариант **2** $PhC=N-pbt$ с раскрытым циклом. Для комплексов **4** и **5** были записаны спектры фотолюминесценции в твердом виде. Вместо двухполосной фотолюминесценции α -аминофосфина (445 нм и 600 нм) в комплексной соли наблюдается только одна полоса на 575 нм. Положение полосы эмиссии практически не зависит от металла Pt или Pd.



Также с помощью квантово-химических расчетов был установлен наиболее вероятный механизм образования органического циклического катиона для комплекса **4**. Был рассчитан энергетический барьер реакции. Информация о механизме, и о данных превращениях может послужить основой для разработки новых методов синтеза гетероциклических производных в мягких условиях. Образующиеся в результате соединения, в частности, производные хиназолинового типа, могут обладать рядом полезных свойств, например, лекарственными.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 21-73-10096).

ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ RET-ХЕМОСЕНСОР НА ОСНОВЕ 1,8-НАФТАЛИМИДА И СТИРИЛПИРИДИНА ДЛЯ ЛОГОМЕТРИЧЕСКОГО ОБНАРУЖЕНИЯ Hg^{2+} И ЕГО БИОПРИМЕНЕНИЕ

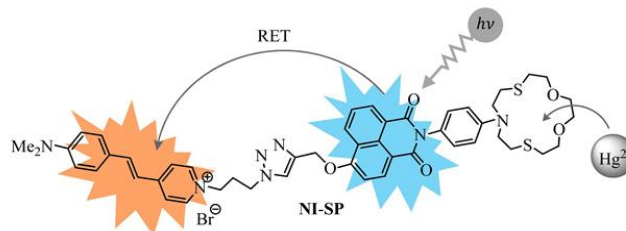
А.С. Полякова^{1,2}, П.А. Панченко^{1,2}, Ю.В. Федоров¹, О.А. Федорова^{1,2}

¹Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН,
г. Москва, Россия

²Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева,
г. Москва, Россия
ania.poliakova@mail.ru

Загрязнение окружающей среды тяжелыми и переходными металлами вызывает серьезные проблемы со здоровьем человека. Загрязнение ртутью, в частности, представляет собой серьезную глобальную проблему, поскольку оно возникает из различных природных и антропогенных источников, включая океанические и вулканические выбросы, добычу золота, сжигание твердых отходов и сжигание ископаемого топлива [1]. Опасные уровни $\text{Hg}(\text{II})$ могут поступать в организм при употреблении в пищу крупной съедобной рыбы, в которой этот токсин накапливается. В организме человека ртуть может вызывать неврологические заболевания, почечную недостаточность и поражение органов желудочно-кишечного тракта [2]. В связи с этим разработка сенсорных устройств, способных обнаруживать катион Hg^{2+} в воде и биологических образцах, в настоящее время весьма востребована.

В результате проделанной работы было получено соединение NI-SP (см. рисунок), содержащее 1,8-нафталиимидные (NI) и стирилпиридиновые (SP) фотоактивные звенья, в котором в качестве рецептора выступает *N*-фенилазидития-15-краун-5-эфир.



Зонд NI-SP

В водном растворе зонд NI-SP избирательно реагирует на присутствие Hg^{2+} усилением интенсивности эмиссии NI за счет ингибирования фотоиндуцированного переноса электрона (PET) от рецептора к фрагменту NI. В то же время длинноволновая полоса флуоресценции SP, возникающая в результате резонансного переноса энергии (RET) от возбужденного звена NI, по-видимому, практически не изменяется при связывании Hg^{2+} . Это позволяет выполнять самокалибровку оптического отклика. Таким образом, представленный бисхромотор может быть оценен как ратиометрический флуоресцентный хемосенсор на ионы ртути(II) в живых клетках.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 20-73-10186.

1. Renzoni A., Zino F., Franchi E. Mercury levels along the food chain and risk for exposed populations // *Environmental Research*. 1998., V. 77., № 2., P. 68–72.

2. S. Hodgson S., Nieuwenhuijsen M.J., Elliott P., Jarup L. Kidney disease mortality and environmental exposure to mercury // *American Journal of Epidemiology*. 2006., V. 165., №2., P. 72–77.

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ И МАТЕРИАЛОВ НА ИХ ОСНОВЕ

ПОЛУЧЕНИЕ ВОДОДИСПЕРГИРУЕМЫХ НАНОЧАСТИЦ ZnS, СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ 4-АМИНОТИОФЕНОЛОМ

А.Ю. Протасевич

*Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН, г. Новосибирск, Россия
protasevich@niic.nsc.ru*

Наноразмерные частицы сульфида цинка, благодаря своим уникальным оптическим свойствам, таким как (i) узкий, симметричный пик флуоресценции, (ii) широкая полоса возбуждения, (iii) высокая яркость флуоресценции и (iv) высокая фотостабильность, являются перспективными агентами для использования их в биологии и медицине, например, в качестве сенсоров или биомаркеров.

Для создания устойчивых дисперсий, поверхность наночастиц «покрывают» молекулами-стабилизаторами. В литературе широко распространённым методом стабилизации наночастиц ZnS в водной среде, является покрытие их поверхности молекулами 3-меркаптопропионовой кислоты. Несмотря на то, что наночастицы сульфида цинка известны давно, существует мало примеров простых, одностадийных методов синтеза наночастиц сульфида цинка в водной среде, с другими стабилизирующими агентами. Таким образом, оптимизация методов синтеза наночастиц сульфида цинка, для других классов стабилизирующих агентов в водной среде, является актуальной задачей.

В данной работе в качестве стабилизирующего агента мы предлагаем использовать 4-аминотиофенол (4-АТР), который имеет в своём составе две функциональные группы: -SH-группы для связывания с наночастицами ZnS и -NH₂, которая в дальнейшем может позволить дополнительно модифицировать поверхность наночастиц для более узконаправленных применений.

В ходе работы, автоклавным методом, были успешно получены дисперсии высоколюминесцентных наночастиц ZnS, для которых были изучены оптические свойства и стабильность в водной среде.

Изучение оптических свойств наночастиц ZnS, стабилизированных 4-АТР, показало, что интенсивность люминесценции, дисперсии частиц в воде, зависит от pH раствора, что, по-видимому, связано с pH чувствительностью аминогруппы 4-АТР на поверхности частиц. Кроме того, было установлено, что изменение интенсивности люминесценции наночастиц ZnS, стабилизированных 4-АТР, от pH является обратимым.

Было показано, что стабильность частиц, также зависит от pH раствора. Так интенсивность люминесценции дисперсии частиц в растворе с pH = 10, падает на 10% в течение недели, в то время как интенсивность люминесценции частиц в дисперсии с pH = 4 в течение недели не меняется.

Работа поддержана Министерством науки и высшего образования Российской Федерации, проект № 121031700321-3.

НОВЫЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ И КАРКАСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ И ЛАНТАНОИДОВ, СОДЕРЖАЩИЕ ДИТОПНЫЕ 2-МЕРКАПТОТИАЗОЛЫ

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

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

г. Нижний Новгород, Россия

atonrog@gmail.com

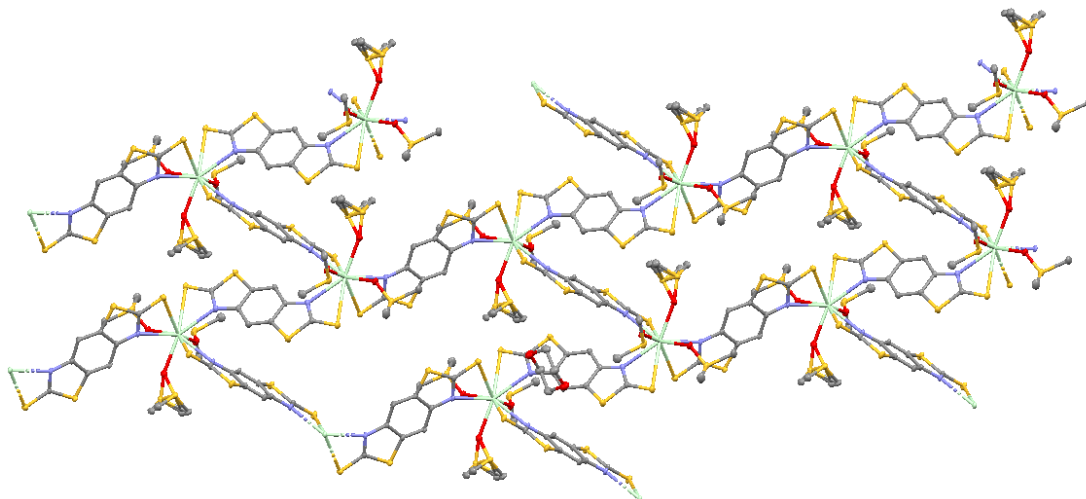
Люминесцентные координационные полимеры (КП) и металл-органические каркасные структуры (MOFs - Metal-Organic Frameworks) представляют особый интерес для современных технологий в качестве перспективных люминесцентных материалов, молекулярных магнетиков, полупроводников, сцинтилляторов и сенсоров.

В данной работе рассмотрено применение ряда ранее неизвестных дитопных меркаптотиазолов в качестве линкеров для синтеза КП и MOFs. Синтезированы динатриевые комплексы и натрий-содержащие КП. На основании низкотемпературных спектров люминесценции натриевых солей определены энергии триплетных уровней бистиазольных лигандов.

Реакции соответствующих амидных комплексов лантаноидов с протонированными дитопными лигандами приводили к получению аморфных, не растворимых в большинстве органических растворителях порошков, обладающих металл-центрированной эмиссией ионов Ln^{3+} .

При использовании в качестве растворителя сильнополярного ДМСО были получены лантаноид-содержащие ионные соединения состава $[(\text{DMSO})_8\text{Ln}][\text{dmbti}]_{1.5}$, где $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Er}, \text{Yb}$.

Продемонстрировано, что введение в реакцию в ДМСО дополнительного линкера 4,4'-дипиридила не приводит к образованию гетеролигандных КП. Установлено, что вместо этого продуктом реакции является 2D-координационный полимер в мономерном звене которого находятся 2 атома неодима, каждый из которых координирован 3 молекулами *dmbti* и 6 молекулами ДМСО (см. рисунок). Данное соединение демонстрирует люминесценцию в ИК-области с характерным для неодима набором полос спектра при возбуждении лазером $\lambda = 405$ нм.



Структура 2D-координационного полимера $[\text{Nd}_2(\text{dmbti})_3(\text{DMSO})_6]_n$

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РНФ № 20-73-10115.

СТРОЕНИЕ И ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ
ЛАНТАНИДОВ(III) С ПРОИЗВОДНЫМИ ЕНАМИНОНА

К.С. Смирнова¹, Е.А. Иванова¹, И.П. Поздняков², В.В. Доценко³, Е.В. Лидер¹

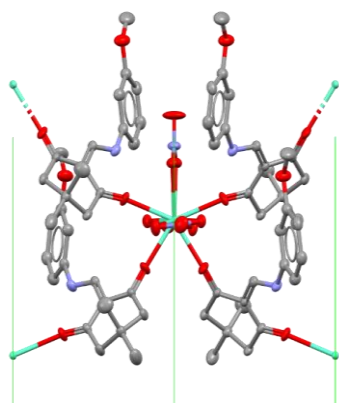
¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, г. Новосибирск, Россия

²Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН,
г. Новосибирск, Россия

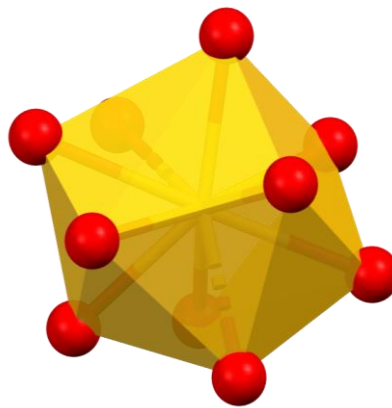
³Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия
smirnova_ksenya96@mail.ru

Получение новых комплексных соединений редкоземельных металлов (РЗМ) является активно развивающимся направлением химии. Эти соединения не только вносят большой вклад в развитие координационной химии, но также интересны ввиду своих магнитных и люминесцентных свойств. Благодаря большим координационным возможностям, которыми обладают лантанид-ионы, реализуется обширное разнообразие структур, а также координационных полиэдров вокруг центрального атома. В данной работе в качестве лигандов использовались производные енамина – 2-[(фениламино)метил]-5,5-диметил-циклогексан-1,3-дион и его метокси- или метилзамещенные аналоги. Этот класс органических соединений, содержащих неароматический фрагмент $R_2N-C=C-C=O$, широко используется как прекурсор в органическом синтезе. Однако не так давно ученые начали исследовать их возможные люминесцентные свойства, биологическую активность, а также координационные возможности при комплексообразовании.

В ходе работы получено несколько серий комплексов РЗМ с указанными выше производными енамина с общей формулой $[LnL_2(NO_3)_3]_n$. Состав и строение комплексов установлен набором физико-химических методов. По данным рентгеноструктурного анализа лиганды в большинстве случаев проявляют бидентатно-мостиковую координацию, что приводит к образованию полимерных структур (см. рисунок). Координационное число центрального атома равно десяти, а координационный полиэдр близок к сфенокороне (см. рисунок) или двухшапочной квадратной антипризме. Помимо структурных особенностей полученных соединений также исследовались фотолюминесцентные свойства лигандов и комплексов.



а)



б)

Координационное окружение центрального атома в комплексах $[LnL_2(NO_3)_3]_n$ (а)
и координационный полиэдр в виде сфенокороны (б).

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-73-10207).

ЦИКЛОМЕТАЛЛИРОВАННЫЕ C^N*N^NC КОМПЛЕКСЫ ПЛАТИНЫ(II): СИНТЕЗ, ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И АГРЕГАЦИОННО-ИНДУЦИРОВАННАЯ ЭМИССИЯ

А.И. Соломатина, Д.О. Козина, С.П. Туник

Санкт-Петербургский государственный университет, г. Санкт-Петербург, Россия
nastisol@gmail.com

Плоско-квадратные комплексы платины(II) являются яркими люминофорами и склонны к аксиальным π - π и d_{z^2} - d_{z^2} межмолекулярным взаимодействиям, приводящим к изменению их фотофизических свойств, в частности к появлению новых, агрегационно-индуцированных, полос люминесценции. Доклад посвящен исследованию серии плоско-квадратных комплексов платины(II) с несимметричными тетрадентатными C^N*N^NC-циклометаллированными лигандами (см. рисунок 1). Комплексы были получены с высокими выходами, их состав и структура были охарактеризованы с помощью методов элементного анализа, ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрии, рентгеноструктурного анализа. Комплексы проявляют эффективную люминесценцию с квантовым выходом до 47% и максимумами полос в диапазоне от 560 до 690 нм в дегазированном растворе. Соединения **Pt1**, **Pt2** и **Pt4** в кристаллической фазе демонстрируют механохромизм с сильным красным сдвигом эмиссии, указывающим на изменение возбужденного состояния при перетирании (см. рисунок 2). При быстром впрыскивании их раствора в ТГФ в воду эти комплексы дают наноразмерные частицы с люминесценцией, индуцированной агрегацией, смещенной в красную область. DFT и TD DFT вычислительный анализ мономерных комплексов и их димеров, образующихся в результате межмолекулярного взаимодействия, позволил предположить ³MMLCT природу возбужденного состояния люминесцентных в агрегатов, достигаемую за счет коротких межмолекулярных контактов Pt-Pt.

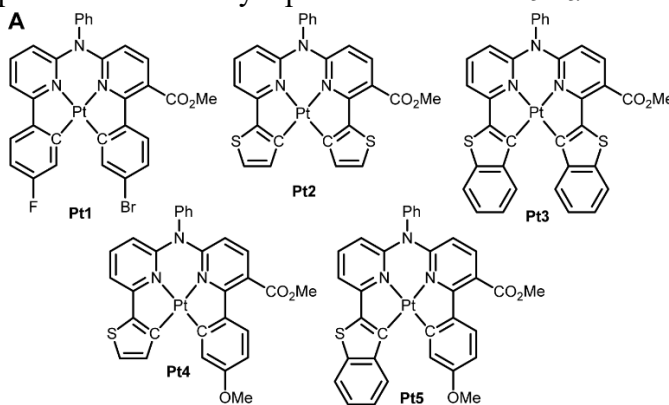


Рис 1. Структуры исследуемых комплексов платины(II)

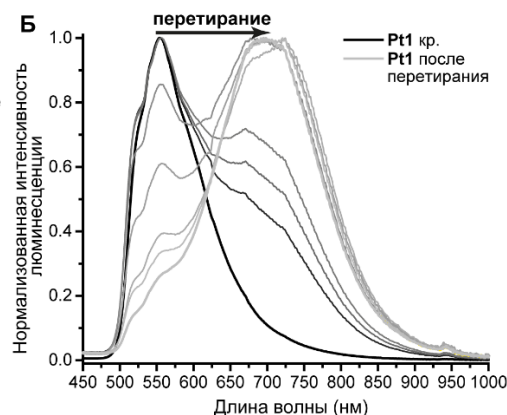


Рис 2. Изменение спектра люминесценции комплекса платины **Pt1** в твердой фазе при перетирании

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 19-73-20055 с использованием оборудования Научного парка СПбГУ, ресурсные центры магнитно-резонансных, рентгенодифракционных, оптических и лазерных методов исследования и методов анализа состава вещества.

НОВЫЕ ПЕРИЛЕНОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ ЛАНТАНОИДОВ. СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ, ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА

Т.В. Балашова, С.К. Полякова, В.А. Ильичев, Е.В. Баранов, М.Н. Бочкарев

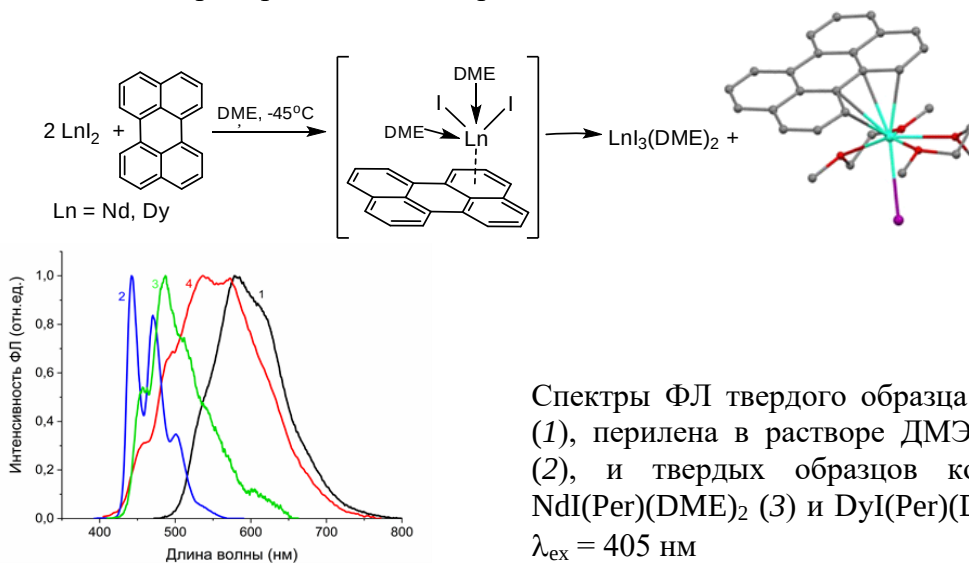
Институт металлоорганической химии имени Г. А. Разуваева РАН,

г. Нижний Новгород, Российская Федерация

petrovsk@iomc.ras.ru

В последние годы возобновился интерес к разработке новых материалов на основе периленовых хромофоров благодаря их исключительной химической и фотохимической стабильности, высоким квантовым выходам флуоресценции, и большому диапазону цветов, доступных путем введения различных заместителей в периленовое ядро. Соединения металлов, в которых существует σ -связь металла с ароматическим периленовым ядром мало изучены. В основном, это соединения переходных металлов (Pd, Pt), полученные из производных перилена [1]. Комплексы лантаноидов с σ -связью металл-периленовое ядро к началу настоящих исследований не были получены.

Реакции NdI_2 и DyI_2 с периленом протекают через образование промежуточного продукта, содержащего катион трехвалентного лантаноида $[\text{LnI}_2]^+$ и анион-радикал перилена ($\text{Per}^{\bullet-}$), о чем свидетельствуют синий цвет раствора и наличие сигнала ЭПР. При комнатной температуре этот сигнал исчезает в течение нескольких минут, и реакционная смесь приобретает темно бордовый цвет.



Спектры ФЛ твердого образца перилена (1), перилена в растворе ДМЭ (10^{-5} M) (2), и твердых образцов комплексов $\text{NdI}(\text{Per})(\text{DME})_2$ (3) и $\text{DyI}(\text{Per})(\text{DME})_2$ (4), $\lambda_{\text{ex}} = 405 \text{ nm}$

Несмотря на одинаковый состав, соединения Nd и Dy имеют различные спектры ФЛ (см. рисунок). Можно предположить, что эти различия связаны с ближайшим координационным окружением атома металла и эффектами кристаллической упаковки. Для подобных соединений можно ожидать интенсивную термозависимую ФЛ, которая имеет большие перспективы для применения в молекулярных термометрах.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 22-23-00547).

1. Lentijo S., Miguel J.A., Espinet P. Highly fluorescent platinum(II) organometallic complexes of perylene and perylene monoimide, with Pt σ -bonded directly to the perylene core // *Inorg. Chem.* 2010., V. 49., № 20., P. 9169–9177.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ДОПИРОВАННЫХ КВАНТОВЫХ
ТОЧЕК Cu:CdS/ZnS С НАНОЧАСТИЦАМИ СЕРЕБРА

Д.О. Сагдеев, А.И. Галеева, Р.Р. Шамилов, Ю.Г. Галяметдинов

Казанский национальный исследовательский технологический университет,

г. Казань, Россия

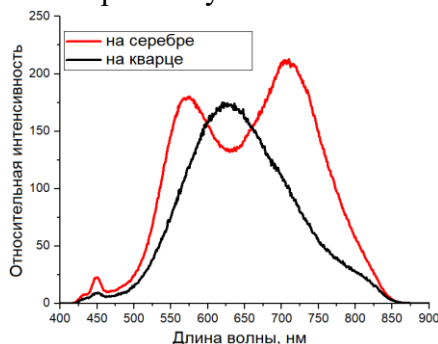
galeeva-alija@mail.ru

Установление особенностей взаимодействия различных оптически активных наноструктур является важным вызовом современной науки наносистем. Одной из широко разрабатываемых тем является изучение взаимодействий между «экситонными» и «плазмонными» наночастицами (НЧ) – квантовыми точками (КТ) и НЧ серебра и золота. До сих пор слабо изученными являются эффекты, возникающие при взаимодействии поверхностных плазмонных полей с КТ, допированными ионами переходных металлов [1].

В настоящей работе было изучено взаимодействие между допированными КТ «ядро-оболочка» $\text{Cd}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{S}/\text{ZnS}$ в матрице полимера – полистирола и кварцевыми подложками с наноразмерными островками серебра, полученными реакцией восстановления. Подложки получали методом спин-коутинга.

Показано, что вблизи НЧ серебра происходит значительное изменение спектров люминесценции композита. Исходная полоса люминесценции дефектов кристаллической решётки с пиком при 620 нм (см. рисунок) расщепляется на две компоненты с пиками при 570 и 700 нм. Форма спектра не изменяется вне зависимости от длины волны возбуждения. Первый пик был отнесён нами к люминесценции запрещённой зоны полупроводника, селективно усиливаемой полями плазмонного резонанса. Второй пик предположительно принадлежит люминесценции ионов Ag^+ в поверхностном слое серебра островковых подложек [2], возбуждаемой при переносе энергии с КТ. При этом люминесценция островковых подложек с НЧ серебра УФ-излучением не возбуждается.

Таким образом, показано, что при взаимодействии между допированными КТ и НЧ серебра происходит расщепление спектров испускания.



Сравнение бимодальной люминесценции композита КТ Cu:CdS/ZnS с полистиролом на подложке с наночастицами серебра и на чистом кварце ($\lambda_{\text{возб}} = 330$ нм)

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 18-13-00112.

1. Galyametdinov Y.G., Sagdееv D.O., Sukhanov A.A., Voronkova V.K., Shamilov R.R. Monitoring of the mechanism of mn ions incorporation into quantum dots by optical and EPR spectroscopy // Photonics – MDPI., 2019., V. 6., I. 4., P. 107–114.

2. Kumar P. et al. Plasmonic resonance of Ag nanoclusters diffused in soda-lime glasses // Physical Chemistry Chemical Physics., 2015., V. 17., I. 14., P. 8596–8603.

НОВЫЙ ПОДХОД К ДИЗАЙНУ ИК-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СЕНСОРОВ НА КИСЛОРОД: ВСТРАИВАНИЕ КОМПЛЕКСА ПЛАТИНЫ(II) В ПОЛИМЕРНЫЕ МИЦЕЛЛЫ

Н.А. Жарская¹, А.И. Соломатина¹, П.С. Челушкин², С.П. Туник¹

¹Санкт-Петербургский государственный университет, г. Санкт-Петербург, Россия

²Институт химии, г. Санкт-Петербург, Россия

st087745@student.spbu.ru

Для количественного картирования кислорода (O_2) *in vitro* и *in vivo* необходимы водорастворимые люминофоры, излучающие в диапазоне 650–900 нм, интенсивность и время жизни люминесценции которых чувствительны к присутствию O_2 .

Перспективные кандидаты для биосенсинга кислорода – циклометаллированные комплексы платины(II) с чувствительной к O_2 эффективной фосфоресценцией [1]. Привлекательна способность этих соединений к агрегации при концентрировании, что приводит к изменению характера их излучательного возбужденного состояния с красным смещением фотоэмиссии. Стабилизацию в водной фазе и концентрирование платиновых комплексов можно обеспечить их инкапсуляцией в полимерные мицеллы.

В работе были синтезированы мицеллы на основе блок-сополимера PCL_{45} - b - PEG_{115} (БС), загруженные асимметричным $C^*N^*N^*C$ -циклометаллированным плоско-квадратным комплексом платины(II) ($PtCNNC$) (см. рисунок 1). Полученные мицеллы $PtCNNC@БС$ демонстрируют разгорание люминесценции в ближней ИК-области (см. рисунок 2) за счет агрегации комплекса в ядрах мицелл при увеличении их загрузки.

Для оценки эффективности $PtCNNC@БС$ в качестве наноразмерного ИК-биосенсора кислорода были измерены времена жизни возбужденного состояния полученных мицеллярных дисперсий в зависимости от парциального давления кислорода в различных условиях, исследованы их гидродинамические характеристики методом динамического светорассеяния, а также цитотоксичность (МТТ тест).

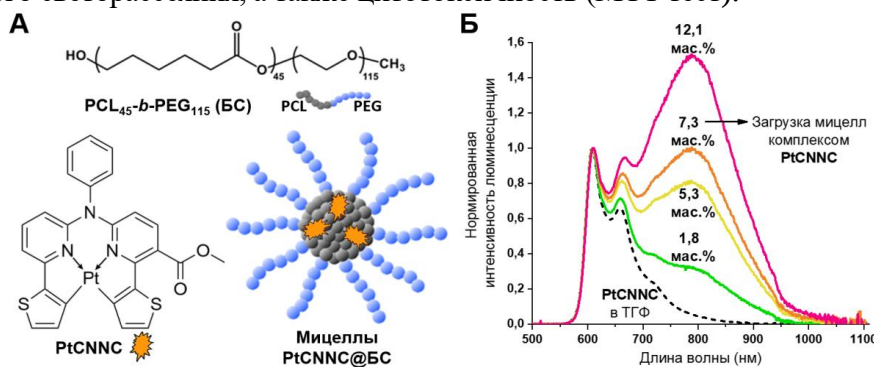


Рис. 1. Химические структуры комплекса $PtCNNC$ и блок-сополимера PCL_{45} - b - PEG_{115} , схематичное изображение блок-сополимерной мицеллы $PtCNNC@БС$

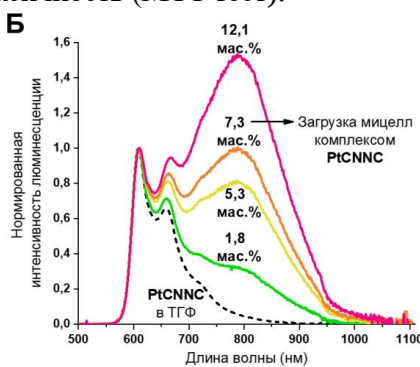


Рис. 2. Спектры люминесценции водных дисперсий мицелл $PtCNNC@БС$, $\lambda_{ex} = 355$ нм

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РНФ №19-73-20055 и РФФИ и MOST №20-53-S52001. Автор благодарен научному парку СПбГУ: РЦ магнитно-резонансных (МРМИ), оптических и лазерных методов исследования (ОЛМИВ), методов анализа состава вещества (МАСВ) и диагностики функциональных материалов (ДФММФН).

1. Aliprandi A. et al. Recent advances in phosphorescent Pt(II) complexes featuring metallophilic interactions // Chem. Lett., 2015. V. 44., № 9., P. 1152–1169.

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ И ПЕРЕДАЧА ЭНЕРГИИ ВОЗБУЖДЕНИЯ
В ИНДОЛКАРБОКСИЛАТАХ ЕВРОПИЯ И ТЕРБИЯ
С 1,10-ФЕНАНТРОЛИНОМ И 2,2'-БИПИРИДИНОМ

К.П. Журавлев, В.И. Царюк

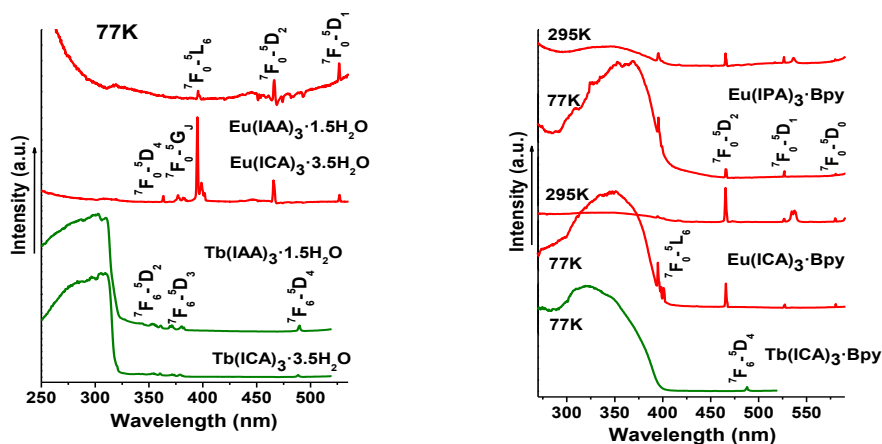
Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН,
г. Фрязино, Россия
kpz225@mail.ru

Изучены процессы возбуждения люминесценции серии индол-3-карбоксилатов (ICA), индол-3-ацетатов (IAA) и индол-3-пропионатов (IPA) европия и тербия с 1,10-фенантролином $\text{Ln}(\text{Lig})_3 \cdot \text{Phen}$ и 2,2'-бипиридином $\text{Ln}(\text{Lig})_3 \cdot \text{Bpy}$, а также двойных соединений $\text{Ln}(\text{Lig})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Tb}$). Обсуждается участие состояний переноса заряда «лиганд-металл» (LMCT) в тушении люминесценции соединений европия, содержащих π -избыточный гетероцикл.

Исследованы спектры люминесценции и возбуждения люминесценции (см. рисунок) соединений европия и тербия, времена жизни электронных состояний $^5\text{D}_0$ (Eu^{3+}) и $^5\text{D}_4$ (Tb^{3+}) и интенсивность люминесценции при 77 и 295 К. Состояния LMCT идентифицированы при сравнении спектроскопических характеристик изоструктурных соединений Eu^{3+} и Tb^{3+} .

Проанализированы вклады излучательных и безызлучательных процессов во времена жизни состояний $^5\text{D}_0$ (Eu^{3+}) и $^5\text{D}_4$ (Tb^{3+}). Показано, что за понижение интенсивности люминесценции соединений европия до двух порядков величины и сокращение времени жизни состояния $^5\text{D}_0$ при повышении температуры отвечают процессы с участием LMCT.

В исследованных соединениях европия активны два канала тушения люминесценции с участием LMCT. Для большинства соединений характерно тушение, обусловленное безызлучательной дезактивацией $^5\text{D}_0$ -состояния иона Eu^{3+} через низкоэнергетическое состояние LMCT. Но в некоторых тройных соединениях состояние переноса заряда, будучи более высокоэнергетическим, участвует в опустошении возбуждённых электронных состояний лиганда.



Спектры возбуждения люминесценции индолкарбоксилатов европия и тербия

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

НОВЫЙ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИЙ КАРКАСНЫЙ КООРДИНАЦИОННЫЙ ПОЛИМЕР $\{(\text{NMe}_2\text{H}_2)[\text{Sm}(\text{TDA})(\text{HCOO})]\}$: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И ВЛИЯНИЕ ИЗОМОРФНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ САМАРИЯ ИОНАМИ Gd^{3+} И Tb^{3+} НА ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА

А.А. Иванова, Ю.А. Белоусов, В.Е. Гончаренко, А.М. Лунёв

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

anna.ivanova@chemistry.msu.ru

Путем взаимодействия $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Tb}$) и 1,2,3-триазол-4,5-дикарбоновой кислоты (H_3TDA) в смеси вода-ДМФ (1:1) синтезированы новые комплексы РЗЭ $[\text{NMe}_2\text{H}_2][\text{Sm}_x\text{Ln}_{1-x}(\text{TDA})(\text{HCOO})]$, ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Tb}$). Были определены оптимальные условия получения монокристаллов $\{(\text{NMe}_2\text{H}_2)[\text{Ln}(\text{TDA})(\text{HCOO})] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, что позволило изучить кристаллическую структуру комплексов с $\text{Ln} = \text{Sm}^{3+}$ и Gd^{3+} . Данные соединения представляют собой трехмерные каркасные координационные полимеры, содержащие молекулы воды и катионы диметиламмония в полостях.

Были изучены люминесцентные свойства полученных соединений. Спектры люминесценции образцов серии $\text{Sm}_x\text{Gd}_{1-x}\text{-TDA}$ содержат полосы излучения как лиганда, так и самария, что связано с недостаточно эффективной передачей энергии возбуждения от лиганда к иону Sm^{3+} . Это можно объяснить высоким энергетическим зазором между триплетным уровнем лиганда и резонансным уровнем иона Sm^{3+} , хотя в случае изученного ранее комплекса европия, фосфоресценции лиганда не наблюдалось [1]. Также были описаны кинетики затухания люминесценции самария в $\text{Sm}_x\text{Gd}_{1-x}\text{-TDA}$ при помощи биэкспоненциальной модели.

В спектрах люминесценции соединений серии $\text{Sm}_x\text{Tb}_{1-x}\text{-TDA}$ наблюдается излучение ионов Sm^{3+} и Tb^{3+} , в отличие от серии $\text{Sm}_x\text{Gd}_{1-x}\text{-TDA}$, излучение лиганда тушится, и его интенсивность быстро уменьшается с увеличением относительной концентрации Tb^{3+} . Присутствие в спектрах возбуждения люминесценции ионов Sm^{3+} полос, соответствующих переходам Tb^{3+} указывает на сенсбилизацию люминесценции ионов самария ионами тербия. Для люминесценции самария существует начальный период роста, который мы ранее наблюдали в биметаллических комплексах тербий-европий. Наличие этого периода роста затрудняет определение времени жизни излучения ионов Sm^{3+} , но подтверждает наличие сенсбилизации люминесценции ионов самария ионами Tb^{3+} .

Были измерены времена жизни для самария в смешаннометаллических комплексах и показано, что время жизни возбужденного состояния иона Sm^{3+} увеличивается с увеличением доли Gd^{3+} . Это говорит об ингибировании концентрационного тушения [2].

Работа выполнена при финансовой поддержке поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-03-00263.

1. Белоусов Ю.А., Гончаренко В.Е., Лунев А.М., Сидорук А.В., Беззубов С.И., Тайдаков И.В. Новые смешанолигандные формиаттриазолдикарбоксилаты европия и гадолиния: синтез, структура и люминесцентные свойства // Координационная химия. 2020., Т. 46., № 6., С. 349–356.

2. Ivanova A.A. et al. New carboxylate anionic Sm-MOF: synthesis, structure and effect of the isomorphic substitution of Sm^{3+} with Gd^{3+} and Tb^{3+} ions on the luminescent properties // Inorganics. 2022., V. 10., I. 8., P. 104.

СТРУКТУРЫ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
2,4-ДИХЛОРФЕНОКСИАЦЕТАТОВ ЕВРОПИЯ И ТЕРБИЯ

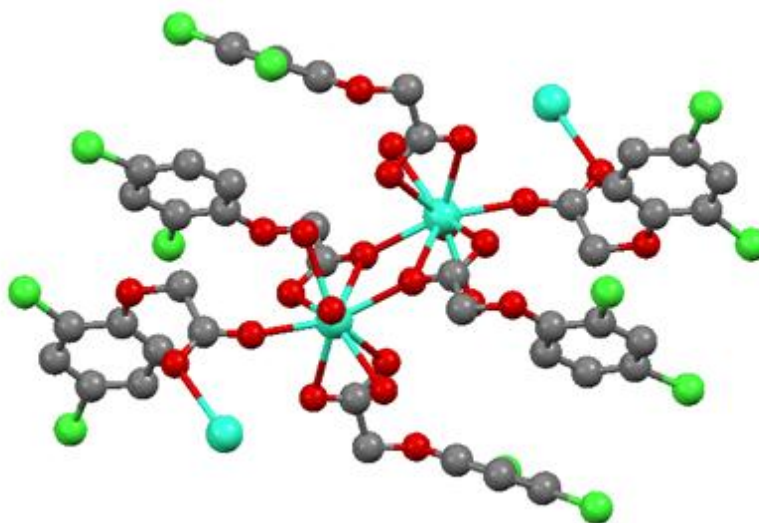
О.В. Конник¹, М.А. Кискин², В.Ф. Шульгин¹, В.Ю. Бажин¹,
Н.С. Певзнер¹, А.Н. Гусев¹

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

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

o.v.konnik@yandex.ru

При синтезе серии комплексов лантаноидов с 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислотой (HL) в диметилформамиде (DMF) были получены карбоксилаты европия(III) и тербия(III). Кристаллическая структура комплекса европия содержит полимерную цепь, образованную звеньями состава $[\text{Eu}_2\text{L}_6\text{DMF}_3]$ (I). Кристаллы триклинной сингонии и содержат неэквивалентные катионы европия. Квантовый выход люминесценции составляет 39,5%. Комплекс II имеет состав $[\text{TbL}_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{DMF}$ (моноклинная сингония), квантовый выход – 4,5%. В большинстве случаев для введения в MOF нескольких типов ионов лантаноидов используют изоструктурные соединения. Представлялось интересным синтезировать комплексы, содержащие различные ионы, каждый из которых образует соединение, кристаллизующееся в разных сингониях. С этой целью при синтезе комплексов в DMF использовали нитраты европия и тербия в соотношениях 0,95 : 0,05 (III), 0,5 : 0,5 (IV) и 0,05 : 0,95 (V) мольных долей. Установлено, что соединения II, III, IV и V изоструктурны (строение комплекса V приведено на рисунке).



То есть, ион европия(III) изоморфно замещает в кристаллической решетке карбоксилата катион тербия(III), тем самым меняя свое окружение. Исследованы люминесцентные свойства полученных соединений. Установлено, что квантовый выход (в %) у комплексов III, IV и V равен 0,9, 1,9 и 2,0 (длина волны возбуждения 340–360 нм) и 7,6, 6,9 и 0,2 (длина волны возбуждения 385–405 нм) соответственно.

Работа выполнена при поддержке проекта № FZEG-2020-0030 госзадания Министерства высшего образования и науки России.

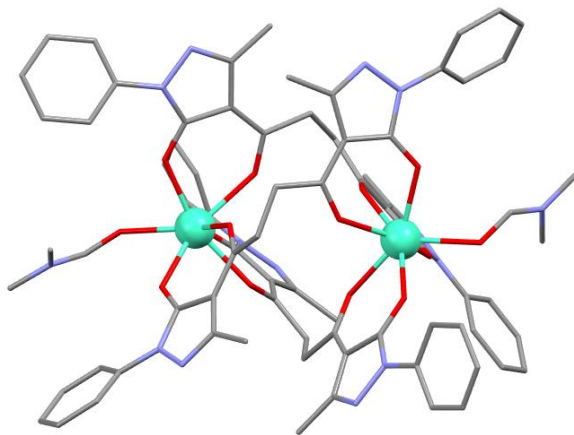
СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА БИСАЦИЛПИРАЗОЛОНАТОВ ЛАНТАНИДОВ

*И.В. Логинов, Ю.А. Белоусов, В.Е. Гончаренко, М.А. Кискин**Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, г. Москва, Россия**loginov.ivan.victorovich@yandex.ru*

В настоящее время люминесцентные материалы на основе соединений лантанидов нашли своё применение в самых разных областях от люминофоров энергосберегающих ламп до меток на купюрах и ценных бумагах, от люминесцентных сенсорных материалов до биовизуализации. Раскрытие уникальных оптических свойств катионов $4f$ -элементов становится возможным благодаря достигнутому в последние годы глубокому пониманию физики процессов возбуждения, передачи энергии, эмиссии и тушения люминесценции. Однако еще множество проблем в данной области требует дополнительной проработки, и поиск наиболее эффективных люминофоров продолжается.

Лиганды ряда 1-фенил-3-метил-пиразол-5-онов уже давно были предложены и как реагенты для экстракционного разделения лантанидов, и в качестве эффективных сенсibilizаторов люминесценции, особенно иона Tb^{3+} . Люминесцентные свойства ацилпиразолонатов других лантанидов изучены хуже, однако для производных диспрозия получены комплексы с относительно высокими квантовыми выходами люминесценции. Большинство исследований в данной области направлены на изучение мооядерных комплексов, и лишь малая часть посвящена свойствам и принципам создания би- и полиядерных комплексов. Изучение таких соединений представляет большой интерес не только благодаря перспективам создания эффективных люминофоров, но и потому, что может пролить свет на нерешенные вопросы в области люминесценции комплексов лантанидов.

Данная работа обобщает результаты синтеза, изучения структуры и фотолюминесцентных свойств четырех серий биядерных молекулярных комплексов бис-1-фенил-3-метил-4-ацил-пиразол-5-онатов самария, европия, гадолиния, тербия и диспрозия. В ходе исследований было синтезировано 20 индивидуальных комплексов ацилпиразолонатов лантанидов и для 15 из них определена структура методом РСА. Соединения дополнительно исследованы методами РФА, ТГА и ИК-спектроскопии. Проведен анализ спектров поглощения и люминесценции полученных комплексов, определены кинетические параметры затухания люминесценции. Для комплексов диспрозия измерен абсолютный квантовый выход, соединение $Dy_2(Q^2Q)_3(dmf)_2$ (см. рисунок) демонстрирует рекордное среди всех ацилпиразолонатов диспрозия значение – 4,5%.

Структура комплекса $Dy_2(Q^2Q)_3(dmf)_2$

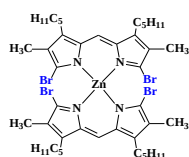
ОЦЕНКА ГЕНЕРАЦИОННЫХ СВОЙСТВ И ЛИПОФИЛЬНОСТИ
ИОД- И БРОМЗАМЕЩЕННЫХ ДИПИРРОМЕТЕНАТОВ ЦИНКА(II)

Е.Н. Нуранеева^{1,2}, В.С. Дудина^{1,2}, Г.Б. Гусева²

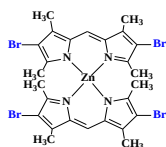
¹Ивановский государственный химико-технологический университет, г. Иваново, Россия

²Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, г. Иваново, Россия
vhk-90@bk.ru

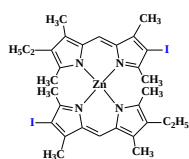
На сегодняшний день проблема антибиотикорезистентности чрезвычайно актуальна во всем мире, поэтому поиск новых альтернативных методов лечения инфекционных заболеваний, вызванных патогенными микроорганизмами, жизненно необходим. В последние годы большое внимание исследователей уделяется антимикробной фотодинамической терапии (АФДТ), основанной на использовании триплетно-возбужденных красителей фотосенсибилизаторов (PS). Галогензамещенные



I



II



III

дипиррометенаты цинка(II) представляют новый перспективный класс фотосенсибилизаторов, наделенных уникальными спектральными свойствами, высокой фотостабильностью и др. Однако, способность дипиррометенатов цинка(II) генерировать синглетный кислород и проникать через липидный слой клеточной мембраны требует систематического изучения. В связи с этим целью работы стали изучение генерационных свойств и липофильности серии бром- и иодзамещенных дипиррометанов цинка(II) – I, II и III. Сравнительный анализ эффективности красителями I–III генерировать синглетный кислород проведен в этаноле и 1-октаноле. Результаты исследований показали, что иодзамещенный люминофор почти на 10–20% эффективнее генерируют синглетный кислород по сравнению с бромзамещенными аналогами для которых величины квантовых выходов генерации синглетного кислорода (Φ_{Δ}) в изученных средах изменяются в диапазонах: 33–37% для I и 41–47% для II. С привлечением квантово-химического моделирования установлено, что генерация синглетного кислорода хелатами I–III

обусловлена сильным внутримолекулярным перераспределением электронной плотности и формированием неизлучающего синглетного состояния разделенных зарядов $\text{Dpm}^+-\text{Zn}-\text{Dpm}^-$, которое, вероятно, принимает участие в образовании возбужденного триплетного состояния. На основании экспериментальных и литературных данных предложен и обоснован механизм генерации Φ_{Δ} с участием галогензамещенных дипиррометенатов цинка(II). Способность красителей проникать через слой клеточной мембраны оценена путем определения значений коэффициента распределения люминофоров $\log P$ в модельных двухфазных системах: 1-октанол-вода (или HEPES). Полученные значения $\log P$ изменяются в диапазоне от 0,90 до 1,43, при этом, независимо от выбранной модельной системы, наблюдается общая тенденция увеличения липофильности в следующей последовательности хелатов: I < II < III. Результаты исследований показали, что, введение атомов брома в 4,4'-позиции дипиррометенового остова приводит к уменьшению гидрофобности красителя II до ~1,42 раза в сравнении с 5,5'-дибромзамещенным аналогом II.

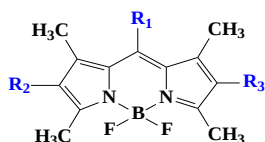
Работы выполнены при финансовой поддержке гранта РФФИ 19-33-60052 «Перспектива».

ЛЮМИНОФОРЫ НА ОСНОВЕ АЛКИЛ-, ЭФИР- И ГАЛОГЕНЗАМЕЩЕННЫХ ДИПИРРОМЕТЕНАТОВ БОРА(III): СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА, ФОТОСТАБИЛЬНОСТЬ И ЛИПОФИЛЬНОСТЬ

Е.Н. Нуранеева^{1,2}, Г.Б. Гусева², Е.В. Антипина²

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

²Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук,
г. Иваново, Россия
vhk-90@bk.ru



- 1: $R_1=R_2=R_3=H$;
 2: $R_1=R_2=H$; $R_3=C_2H_5$;
 3: $R_1=(CH_2)_3COOCH_3$;
 $R_2=R_3=H$;
 4: $R_1=R_2=H$; $R_3=I$;
 5: $R_1=H$; $R_2=C_2H_5$; $R_3=I$;
 6: $R_1=H$; $R_2=R_3=I$;
 7: $R_1=(CH_2)_3COOCH_3$;
 $R_2=R_3=I$

Одной из актуальных задач функционально-ориентированного дизайна молекулярных структур на основе BODIPYs является создание люминофоров, наделенных оптимальными практически значимыми спектрально-люминесцентными, генерационными характеристиками, высокой фотостабильностью и биосовместимостью, для биоимиджинга и тераностики в ФДТ. В связи с этим, целью настоящей работы стали выявление основных закономерностей влияния особенностей молекулярного строения и свойств среды на спектральные, генерационные свойства, фотостабильность и липофильность алкил-, эфир- и иодзамещенных дипиррометенатов бора(III) 1–7.

Установлено, что дипиррометенаты бора(III) 1–7 интенсивно поглощают ($\lg \epsilon \sim 4,52\text{--}5,15$) и флуоресцируют (от ~ 9 до $\sim 100\%$) в диапазоне 498–546 и 510–563 нм, соответственно. В общем случае значения ϕ^f люминофоров 1–7 максимальны (до $\sim 6\text{--}100\%$) в неполярном циклогексане. При этом, флуоресценция люминофоров понижается до $\sim 1,6$ раз в ароматических средах (бензол, толуол), а в полярных электроно- и протонодорных (этанол, $CHCl_3$, 1-PrOH, 1-октанол, ДМФА, ДМСО) растворителях до ~ 8 раз. Оценка фотостабильности красителей 1–7 проведена в растворах *n*-C₆H₁₂, 1-октанола и ДМСО при УФ-облучении. Значения периода полураспада ($\tau_{1/2}$) хромофоров 1–7 под действием УФ-облучения в изученных органических растворителях укладываются в диапазон $\sim 2\text{--}90$ часов. Установлено, что независимо от свойств среды, замена в мезо-спейсере BODIPY атома водорода на сложноэфирный $(CH_2)_3COOCH_3$ заместитель сопровождается существенным увеличением (в $\sim 1,4\text{--}2$ раза) фотостабильности 3 и 7 в сравнении с мезо-свободными 1, 2 и 4–6 аналогами. Во всех случаях, иодирование молекулярных структур красителей 4–7 сопровождается заметным уменьшением (в $\sim 2\text{--}4$ раза) $\tau_{1/2}$ в сравнении с алкилзамещенными аналогами 1–3. Сравнительный анализ эффективности генерации синглетного кислорода (Φ_Δ) красителями в растворах этанола и 1-октанола показал, что величина Φ_Δ для 1–7 изменяется в диапазоне 3–98%. Введение в молекулярную структуру 4–7 атомов иода способствует увеличению (до ~ 32 раз) Φ_Δ в сравнении с 1–3, что обусловлено усилением интеркомбинационной конверсии по механизму тяжелого атома. Оценка липофильности 1–7 проведена путем определения значений коэффициента распределения люминофоров $\log P$ в двухфазной модельной системе «1-октанол–вода». Значения $\log P$ для 1–7 укладываются в диапазон 1,34–1,68. Полученные результаты свидетельствуют о том, что введение в мезо-спейсер BODIPY протяженного $(CH_2)_3COOCH_3$ заместителя способствует увеличению (в $\sim 1,14\text{--}1,25$ раз) гидрофобности 3 и 7 по сравнению с мезо-незамещенными 1, 2 и 4–6 аналогами.

Изучение алкилзамещенных хелатов 1–3 проведено при финансовой поддержке гранта РНФ № 20-63-47026. Исследование галогензамещенных дипиррометенатов 4–7 выполнено при финансовой поддержке гранта РФФИ 19-33-60052 «Перспектива».

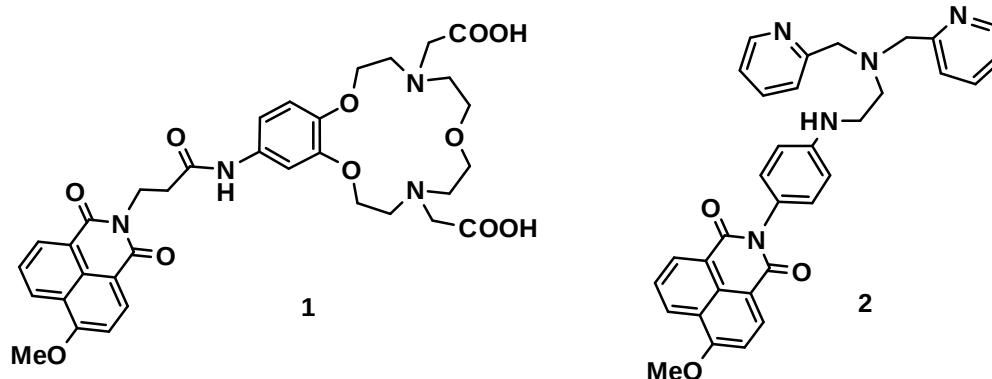
ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЕ ХЕМОСЕНСОРЫ НА БИОГЕННЫЕ КАТИОНЫ
МЕТАЛЛОВ НА ОСНОВЕ 4-МЕТОКСИ-ПРОИЗВОДНЫХ 1,8-НАФТАЛИМИДА

М.А. Павлова¹, К.А. Кезикова², О.А. Позднякова²,
П.А. Панченко^{1,2}, О.А. Федорова^{1,2}

¹Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН,
г. Москва, Россия

²Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева,
г. Москва, Россия
ivanov@mail.ru

Качественное и количественное распознавание катионов в растворах на сегодняшний день является актуальной задачей экологии, а также медицинской и биологической химии. Особое внимание уделяется разработке флуоресцентных сенсорных систем, так как современный уровень развития методов оптической спектроскопии позволяет проводить высокочувствительный анализ быстро и относительно просто.



Данная работа посвящена получению флуоресцентных хемосенсоров на биогенные металлы **1** и **2** (см. рисунок) на основе оптической платформы 4-метокси-1,8-нафталимида. Азакраун-эфирный и бис(пиридин-2-илметил)этилендиаминовый фрагменты были использованы в качестве рецепторных. Выбор метокси-группы в качестве заместителя в четвертом положении нафталимидного ядра обусловлен способностью 4-метоксинафталимидов проявлять интенсивную люминесценцию в водных средах в отличие от 4-амино-производных.

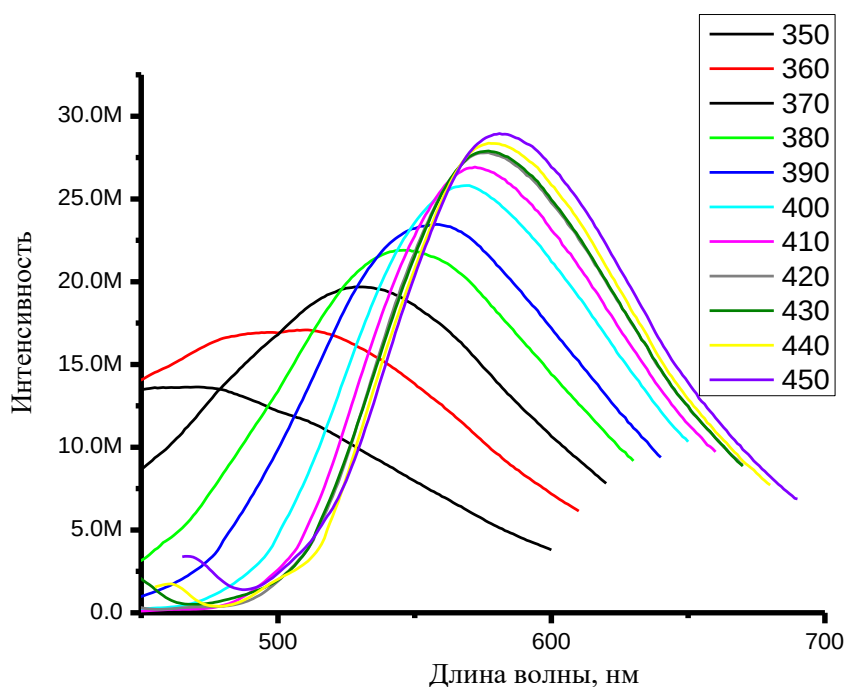
Комплексообразующие свойства флуоресцентных сенсоров **1** и **2** были исследованы в растворе ацетонитрила, а также в водных средах с помощью методов оптической и ЯМР-спектроскопии, а также масс-спектрометрии.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ 20-73-10186.

РЕАЛИЗАЦИЯ ЭФФЕКТА КВАНТОВЫХ ТОЧЕК В БЕНЗОЛЬНЫХ РАСТВОРАХ УГЛЕРОДНЫХ КЛАСТЕРОВ

К.В. Работягов, А.В. Ефремова*Крымский федеральный университет им. В.И. Вернадского, г. Симферополь, Россия
rabotyagovkv@cfuv.ru*

Бензольный экстракт пористого углеродного материала, полученного каталитическим крекингом изношенных резинотехнических изделий [1], обладает выраженной люминесценцией, которая гасится добавлением метилового спирта, в количестве не менее 10% (объёмн.). Установлено (см. рисунок), что максимум излучения в видимой области (450–700 нм) зависит от длины волны возбуждающего света (350–450 нм).



Спектр люминесценции бензольного раствора

Ранее было установлено, что в растворе, наряду с продуктами осмоления полиизопренов, таких как бенз(а)пирен и различные карбоновые кислоты, содержатся продукты дегидрирования – фуллерены, суперкубан и наноразмерный лонсдейлит.

Проявление способности к переизлучению квантов различных энергий может быть обусловлено существованием агрегатов повторяющейся структуры (физический кластер), образованных углеродными макромолекулами. В качестве «антенны» могут выступать молекулярные орбитали конденсированных ароматических систем, способные не только поглощать энергию в широком диапазоне длин волн, но и осуществлять электронные переходы различной энергии.

Работа выполнена при поддержке проекта № FZEG-2020-0030 госзадания МОН России.

1. Работягов К.В. Патент 57640 Украины МПК (2011.01) B29B 17/00. Способ переработки резиносодержащих отходов / К.В. Работягов, А.И. Тихонов. - № 2010 09017; заявл. 19.07.2010, опубл.10.03.2011., Бюл. №5.

СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ
СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ ЛАНТАНОИДОВ И
1-(КАРБОКСИМЕТИЛ)-1Н-1,2,3-ТРИАЗОЛ-4,5-ДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

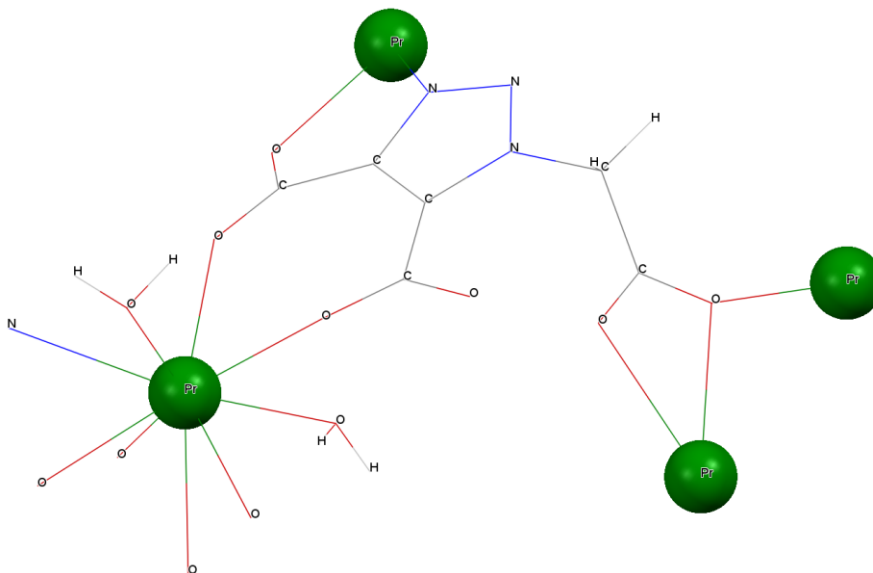
А.В. Сидорук, А.М. Лунёв, Ю.А. Белоусов

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, г. Москва, Россия
avs_1999@mail.ru*

Металлорганические каркасные соединения, содержащие лантаноиды, применяются в качестве люминофоров с настраиваемыми цветовыми координатами, источников белого света, химических сенсоров и люминесцентных термометров. Эффективность люминесценции таких соединений зависит от природы структурообразующего лиганда и центрального атома металла. Используемый лиганд должен обладать минимальным количеством связей-тушителей, таких как О-Н, N-Н и С-Н.

В представленной работе синтезируются и исследуются координационные соединения на основе нового лиганда – 1-(карбоксиметил)-1Н-1,2,3-триазол-4,5-дикарбоновой кислоты (H_3L) и металлов всего лантаноидного ряда состава $[LnL(H_2O)_2]_n$. При помощи РСА определены кристаллические структуры комплексов празеодима (см. рисунок 1) и церия. Для полученных соединений изучены спектры люминесценции и показано, что производные Eu^{3+} и Tb^{3+} проявляют исключительно металл-центрированную люминесценцию, что вместе с их изоструктурностью открывает возможность применения смешаннометаллических комплексов $[Eu_xTb_{1-x}L(H_2O)_2]$ в качестве ратиометрических сенсорных материалов.

Помимо основной фазы – $[LnL(H_2O)_2]_n$, на рентгенограммах присутствует примесная фаза, состав которой пока не удалось определить.



Кристаллическая структура комплекса празеодима и 1-(карбоксиметил)-1Н-1,2,3-триазол-4,5-дикарбоновой кислоты

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ ТЕРБИЯ(III) С АНИОНАМИ ЗАМЕЩЕННЫХ МАЛОНОВЫХ КИСЛОТ

П.Ю. Хапаева¹, М.А. Шмелев¹, В.М. Коршунов^{2,3}, И.В. Тайдаков^{2,3}, Н.В. Гоголева¹,
А.А. Сидоров¹, И.Л. Еременко¹

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

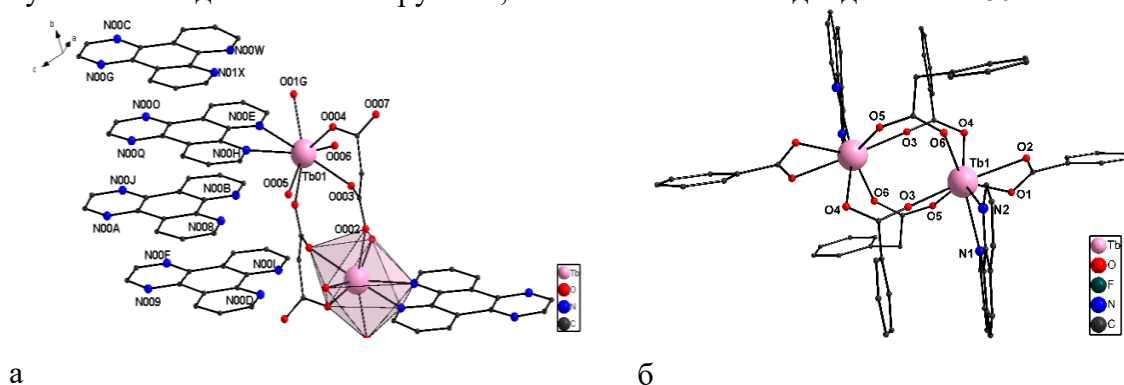
²Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, г. Москва, Россия

³Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана,
г. Москва, Россия

polina.sinichkina@inbox.ru, gogolevanv@inbox.ru

Комплексы лантанидов применяются при изготовлении OLED, люминесцентных меток в медицине и магнитных материалов. Показано, что на квантовый выход комплекса оказывает влияние как координационное окружение лантанида, так и слабые межмолекулярные взаимодействия [1].

При взаимодействии калиевой соли 1,1-циклобутандикарбоновой кислоты (H_2cbdc) с $Tb(NO_3)_3$ кристаллизовался 2D-полимер $[Tb_4(cbdc)_6(H_2O)_{17}]_n$, который при добавлении пиразофенантролина (pzphen) преобразовывался в биядерный комплекс $[Tb_2(cbdc)_2(pzphen)_2(H_2O)_6] \cdot 9(H_2O) \cdot 3(pzphen) \cdot 2(NO_3)$ (см. рисунок, а). При попытке получения смешаннокарбоксилатного комплекса взаимодействием калиевой соли фенилмалоновой кислоты с $Tb(NO_3)_3$ и пентафторбензоатом $Cd(F_5bzo)_2$ в присутствии 1,10-фенантролина (phen) в результате частичного карбоксилирования малонат-аниона выделялся комплекс $[Tb_2(F_5bzo)_4(Phac)_2(phen)_2]$ (см. рисунок, б). Комплексы охарактеризованы методами РСА, СНН-анализа, ИК-спектроскопии и РФА. Выполнено исследование фотолюминесцентных свойств поликристаллических образцов полученных соединений. Обнаружено, что квантовый выход **2** достигает 60%.



Фрагмент кристаллической упаковки **1** и строение молекулы **2** (атомы H, F, заместители cbdc и сольваты не показаны)

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

1. Shmelev M.A., Kiskin M.A., Voronina J.K., Babeshkin K.A., Efimov N.N., Varaksina E.A., Korshunov V.M., Taydakov I.V., Gogoleva N.V., Sidorov A.A., Eremenko I.L. Molecular and polymer Ln_2M_2 ($Ln = Eu, Gd, Tb, Dy$; $M = Zn, Cd$) complexes with pentafluorobenzoate anions: the role of temperature and stacking effects in the structure; magnetic and luminescent properties // Materials. 2020., V. 13., P. 5689.

**РОЛЬ СОСТОЯНИЙ ПЕРЕНОСА ЗАРЯДА «ЛИГАНД-МЕТАЛЛ»
В ПРОЦЕССАХ ВОЗБУЖДЕНИЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ АРОМАТИЧЕСКИХ
КАРБОКСИЛАТОВ ЕВРОПИЯ**

В.И. Царюк, К.П. Журавлев

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

Представлен краткий обзор процессов возбуждения и тушения люминесценции при участии состояний переноса заряда «лиганд-металл» (LMCT) в полярных замещённых бензоатах европия: метокси-, гидрокси- и аминобензоатах, в карбоксилатах европия с π -избыточным гетероциклом: пиррол- и индолкарбоксилатах, а также в фенил-, нафтил- и других ароматических карбоксилатах европия. Появление низкоэнергетических состояний LMCT связано с избытком электронной плотности на «мягком» донорном лиганде, которая может сместиться к легко восстанавливаемому иону Eu^{3+} .

Смещение электронной плотности происходит при введении электронодонорных заместителей $-\text{OCH}_3$, $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$ в *орто*- или *пара*- положение ароматического кольца бензоата европия. Низкая величина энергии состояния LMCT в *орто*- и *пара*-замещённых бензоатах и её высокая величина в *мета*-замещённых бензоатах относятся к известным электронным эффектам замещения. Сопряжение неподелённой пары электронов *орто*- и *пара*-заместителей с системой π -электронов ароматического кольца увеличивает электронную плотность, которая делокализуется к карбоксильной группе и иону Eu^{3+} , образуя низкоэнергетические состояния переноса заряда $2p(\text{O})-\text{Eu}^{3+}$.

Образование низкоэнергетических состояний LMCT возможно также при смещении электронной плотности к иону Eu^{3+} за счёт её избытка при сопряжении параллельно ориентированных орбиталей неподелённой пары электронов атома азота и π -электронов ароматической системы лиганда в пиррол- и индолкарбоксилатах.

Ослабление сопряжения между карбоксильной группой и ароматическим фрагментом лиганда при встраивании метиленовых групп $-\text{CH}_2-$ в карбоксилат может существенно понизить энергию состояния LMCT.

Сравнение спектроскопических характеристик изоструктурных соединений Eu^{3+} и Tb^{3+} облегчает идентификацию состояний LMCT. Проанализированы спектры люминесценции и возбуждения люминесценции ароматических карбоксилатов европия и тербия, времена жизни излучательных состояний $^5\text{D}_0$ (Eu^{3+}) и $^5\text{D}_4$ (Tb^{3+}) и интенсивность люминесценции при 77 и 295 К. Для большинства исследованных соединений европия уже при 77 К характерна низкая интенсивность люминесценции. Её дальнейшее понижение вплоть до «полного» тушения при повышении температуры, а также уменьшение времени жизни $^5\text{D}_0$ -состояния свидетельствуют о низкой энергии активации $^5\text{D}_0 \rightarrow \text{LMCT}$.

Продemonстрировано, что в зависимости от величины энергии состояния LMCT преобладает один из двух каналов тушения: « $^5\text{D}_0 \rightarrow \text{LMCT}$ » или «лиганд $\rightarrow \text{LMCT}$ » в случае повышенной энергии состояния LMCT.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

ИЗУЧЕНИЕ ЗАВИСИМОСТИ ЭНЕРГИИ ТРИПЛЕТНОГО УРОВНЯ ОТ ПРИРОДЫ ЗАМЕСТИТЕЛЯ В АЦИЛПИРАЗОЛОНАТАХ ЛАНТАНИДОВ

Д.Д. Шикин, Ю.А. Белоусов, В.Е. Гончаренко

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, г. Москва, Россия
diniil.shikin.99@mail.ru*

Уникальные оптические свойства соединений лантанидов обусловлены электронными переходами в частично заполненных экранированных внутренних f -оболочках. Благодаря этим особенностям, спектры поглощения и эмиссии соединений Ln^{3+} содержат узкие линии, длины волн которых практически не зависят от координационного окружения. Кроме того, времена жизни возбуждённого состояния некоторых ионов лантанидов на несколько порядков превышают соответствующие времена жизни возбуждённого состояния органических люминофоров, что делает лантанидсодержащие материалы более перспективными для создания люминесцентных светодиодов и сенсоров.

Комплексы лантанидов с органическими лигандами оказываются более яркими люминофорами, чем их неорганические соединения. Такая сенсibilизация люминесценции называется «эффектом антенны». При этом происходит перенос энергии с триплетного уровня лиганда на излучающий уровень лантанида. Вследствие чего необходима тонкая настройка триплетного уровня лиганда.

Ацилпиразолонаты (см. рисунок 1) как лиганды привлекают исследователей своей сравнительно низкой энергией возбуждения, синтетической доступностью и относительно высокой по сравнению с другими 1,3-дикетонатами энергией триплетного уровня (22000 см^{-1}), что хорошо для сенсibilизации тербия и диспрозия, для которых энергии резонансных уровней составляют 20408 см^{-1} и 20833 см^{-1} соответственно.

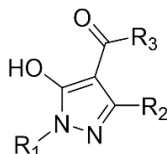


Рис. 1. Структурная формула лиганда

Несмотря на возможность варьирования заместителей в трёх положениях, большинство работ посвящено изменению заместителя при карбонильной группе. Поэтому целью данной работы был синтез и исследование свойств комплексов гадолиния состава $\text{GdQ}_3 \cdot \text{bipy}$, где Q – анион соответствующей кислоты $\text{HQ}^{\text{R}_1, \text{Me}, \text{R}_3}$; $\text{R}_1 = 1\text{-Nh}, \text{Ph}, t\text{-Bu}, \text{Et}$; $\text{R}_3 = \text{Ph}, \text{Me}, \text{Cy}$ (Cy – циклогексил), в которых изменение заместителя происходит при атоме азота (см. рисунок 2).

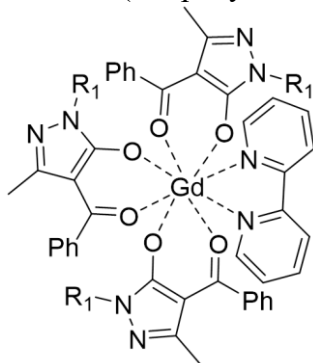


Рис. 2. Структурная формула комплекса

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ АНИЗОМЕТРИЧНЫХ В-ДИКЕТОНАТОВ ЕВРОПИЯ, ДОПИРОВАННЫХ В МАТРИЦУ ПММА

Р.М. Зиятдинова, А.А. Лещёва, А.А. Князев, А.С. Крупин, Ю.Г. Галяметдинов
Казанский национальный исследовательский технологический университет, г. Казань, Россия
ruzannochka95@mail.ru

Координационные соединения лантаноидов (Ln) благодаря своим уникальным свойствам: интенсивная люминесценция, узкая полоса излучения, большой Стоксов сдвиг, высокий квантовый выход и длительное время жизни люминесценции являются перспективными люминесцентными материалами. Несмотря на очевидные преимущества, существует ряд причин, ограничивающих их применение. Это низкие коэффициенты экстинкции и эффективная безызлучательная дезактивация возбужденных состояний с высокими энергиями колебаний молекул лигандного окружения. Для устранения этих проблем ионы Ln сенсibilизируют подходящими органическими хромофорами и внедряют в полимерные матрицы. В качестве перспективных хромофоров хорошо зарекомендовали себя производные β -дикетонатов благодаря высокой эффективности передачи энергии [1]. Матрица дополнительно придает не только химическую и термическую стабильность комплексу, но и увеличивает эффективность люминесценции.

В работе была изучена возможность создания новых светотрансформирующих материалов на основе ПММА, допированного комплексом $\text{Eu}(\text{DK}_{12-14})_3\text{Phen}$. Были получены микроразмерные композиционные пленки с различным содержанием комплекса $\text{Eu}(\text{III})$ в ПММА и исследованы их люминесцентные свойства. Спектры излучения композитных плёнок при комнатной температуре, полученные при возбуждении на длине волны 340 нм (см. рисунок 1), показывают характеристические полосы переходов иона $\text{Eu}(\text{III})$ в диапазоне 500–750 нм, что согласуется с литературными данными.

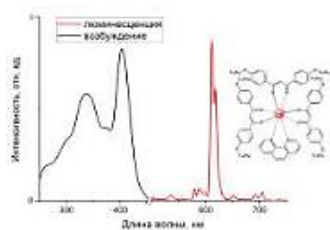


Рис. 1. Спектры возбуждения и люминесценции композитных плёнок

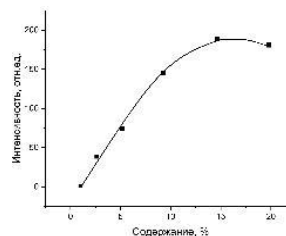


Рис. 2. Концентрационная зависимость люминесценции плёнок при $\lambda_{\text{ex}} = 340$ нм

Наличие в структуре комплекса длинных углеводородных заместителей позволяет добиться хорошей смешиваемости с ПММА и равномерного распределения люминофора в матрице полимера. Интенсивность излучения пленок с увеличением концентрации люминофора возрастает нелинейно и достигает максимума при 15% (см. рисунок 2). Светопропускание пленок превышает 90% и практически не зависит от содержания комплекса $\text{Eu}(\text{III})$. Таким образом, полученные плёнки являются эффективными прозрачными светотрансформирующими материалами, перспективными для оптики и оптоэлектроники.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 18-13-00112

1. Knyazev A.A., Krupin A.S., Galyametdinov Y.G. Luminescence behavior of PMMA films doped with Tb(III) and Eu(III) complexes // Journal of Luminescence. 2022., V. 242., P. 118609.

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ МАРКЕРЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИЛАКТИДА
И АНИЗОМЕТРИЧНЫХ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ
ЕВРОПИЯ(III) И ТЕРБИЯ(III)

А.С. Крупин, И.Н. Салахова, А.А. Князев, Ю.Г. Галяметдинов

Казанский национальный исследовательский технологический университет,

г. Казань, Россия

krupin_91@mail.ru

Соединения лантаноидов нашли широкое применение в качестве маркеров и меток для защиты различного рода товаров, ценных бумаг и банкнот. Четко определенные монохроматические полосы излучения люминесценции соединений лантанидов дают возможность создания «отпечатков пальцев» (или штриховых кодов). Путем смешивания нескольких люминофоров в маркере появляется возможность создания уникальных «отпечатков пальцев» с высокой степенью защиты. В свою очередь полилактид (PLA) благодаря хорошим оптическим свойствам, технологичности, доступности, возможности 3D-печати может стать перспективной матрицей для соединений редкоземельных ионов.

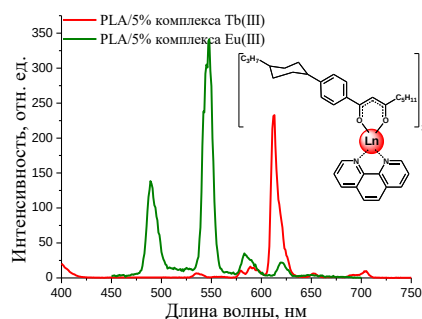


Рис. 1. Спектры люминесценции
композитных плёнок

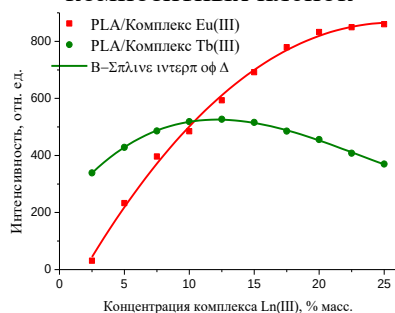


Рис. 2. Концентрационная
зависимость люминесценции плёнок

анизометричных соединений позволяют получать на их основе композиты материалы со значительно меньшим влиянием процессов самогашения люминесценции, чем у аналогов. Было обнаружено двукратное увеличение квантовой эффективности люминесценции комплекса Eu(III) в пленке композита по сравнению с индивидуальным соединением Eu(III). Таким образом, показана возможность получения люминесцентных маркеров, в которых можно варьировать содержание комплексов европия(III) и тербия(III) в широких пределах.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-73-10091).

1. Knyazev A.A., Krupin A.S., Galyametdinov Y.G. Luminescence behavior of PMMA films doped with Tb(III) and Eu(III) complexes // Journal of Luminescence. 2022., V. 242., P. 118609.

**КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ЛАНТАНОИДОВ
С (5-ФЕНИЛ-1,3,4-ОКСАДИАЗОЛ-2-ИЛ)АКРИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ****А.А. Русских¹, А.Н. Кулясов¹, И.Е. Михайлов², Г.А. Душенко², Ф.А. Колоколов³**¹Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия²Южный федеральный университет, г. Ростов-на-Дону, Россия³Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,

г. Москва, Россия

kulyasov.chem@mail.ru

Выбор данных соединений обусловлен несколькими параметрами: во-первых, наличие карбоксильной группы в лиганде говорит о хорошей координации металла с лигандом; во-вторых, оксадиазольное кольцо обеспечивает электронную проводимость, что может в будущем позволить получать OLED-устройства без допирования дополнительными слоями; в-третьих, бензольное кольцо, входящее в состав лиганда, является антенной для передачи возбужденной энергии.

По данным ИК-спектров установлено, что все лиганды присутствуют в комплексах в ионизированном виде и бидентатно координируются с ионами лантаноидов(III) по карбоксильной группе, оксадиазольное кольцо в координации не участвует.

По данным термического анализа был установлен состав комплексных соединений европия(III) и гадолиния(III) с 3-[5-(4-метоксифенил)-1,3,4-оксадиазол-2-ил]-акриловой кислотой, который соответствует формулам $[(C_{12}H_9N_2O_4)_3Eu] \cdot 2H_2O$ и $[(C_{12}H_9N_2O_4)_3Gd] \cdot 3H_2O$ соответственно.

По спектрам люминесценции комплексов гадолиния(III) с 3-[5-(4-диметиламинофенил)-1,3,4-оксадиазол-2-ил]-акриловой кислотой была определена энергия возбуждения триплетного уровня лиганда, которая равна 14100 см^{-1} , а для 3-[5-(4-метоксифенил)-1,3,4-оксадиазол-2-ил]-акриловой кислоты определить это значение энергии не удалось.

Установлено, что значение триплетного уровня лиганда не укладывается в оптимальный диапазон значений между энергиями T_1 и $^5D_0$ терма (17200 см^{-1}) для переноса энергии возбуждения на ион Eu^{3+} , что подтверждается экспериментальными спектрами люминесценции.

**ВЛИЯНИЕ СРЕДЫ НА ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСА
ОКТАЭТИЛПОРФИРИНАТА Sn(IV) С 1,3,5,7-ТЕТРАМЕТИЛ-8-(4-
ГИДРОКСИФЕНИЛ)BODIPY**

А.Е. Лихонина, Н.Ж. Мамардашвили

*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, г. Иваново, Россия
talanovaanastasiya@mail.ru*

Поиск и исследование новых соединений, обеспечивающих флуоресцентную диагностику и фотодинамическую терапию с возможностью контроля её эффективности, является актуальной задачей современной биохимии и медицины. Диаксиальные комплексы порфиринов Sn(IV) с молекулами флуорофоров являющиеся потенциальными соединениями для мониторинга внутриклеточной вязкости, внутриклеточной и внутримитохондриальной pH, а также разности электрических потенциалов на мембранах, позволяют исследовать механизмы трансформации энергии в клетках, отслеживать протекание различных биологических процессов в реальном времени, например, фотоиндуцированную гибель клеток при ФДТ.

Целью настоящей работы являлось получение диаксиальных комплексов октаэтилпорфирина Sn(IV) с 1,3,5,7-тетраметил-8-(4-гидроксифенил)BODIPY ($\text{Sn}(\text{BODIPY})_2\text{OEtP}$) и изучение влияния среды на их флуоресцентные свойства. Триада была получена кипячением дигидроксо-порфирина Sn(IV) с гидроксифенил-BODIPY в диметилформамиде. Установлено, что $\text{Sn}(\text{BODIPY})_2\text{OEtP}$ в кислых средах проявляет меньшую способность к флуоресценции, чем в нейтральных и щелочных средах. Квантовый выход флуоресценции ($\phi_{\text{фл}}$) порфиринового фрагмента ($\lambda_{\text{возб}} = 400$ нм) триады при повышении концентрации HCl в растворе до 0,06 М, по сравнению с $\phi_{\text{фл}}$ в чистом ДМФА, уменьшается почти в 2 раза. В щелочной среде, напротив, наблюдается рост флуоресценции. В то же время, в кислой среде ($C_{\text{HCl}} = 0,06$ М) квантовый выход флуоресценции фрагмента BODIPY ($\lambda_{\text{возб}} = 490$ нм) триады, по сравнению с раствором в чистом ДМФА, увеличивается почти в 2,5 раза. В щелочной среде значительного роста флуоресценции не наблюдается.

Увеличение вязкости среды при добавлении к диметилформамидному раствору триады глицерина, как и ожидалось, приводит к усилению флуоресценции фрагмента BODIPY ($\lambda_{\text{возб}} = 490$ нм) в составе триады (максимально – в три раза). Одновременно с этим происходит и усиление флуоресценции порфиринового фрагмента ($\lambda_{\text{возб}} = 400$ нм) триады (в 2,3 раза), вероятно из-за частичного переноса энергии с аксиальных лигандов комплекса на тетрапиррольный макроцикл.

Полученные результаты свидетельствуют о потенциальной возможности использования полученной триады в качестве молекулярного устройства для детектирования локальной вязкости и кислотности среды.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (проект № 22-23-00018) с привлечением оборудования центра коллективного пользования «Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований».

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ФТОРЦИРКОНАТНЫХ СТЕКОЛ И СТЕКЛОКЕРАМИК, ДОПИРОВАННЫХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ И NaPO_3 **И.Г. Масленникова¹, А.Г. Мирочник¹, В.Я. Кавун¹, А.Б. Слободюк¹, В.К. Гончарук^{1,2}**¹Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток, Россия²Тихоокеанское высшее военно-морское училище им. С.О. Макарова, г. Владивосток, Россия
masl@ich.dvo.ru

Создание новых оптических материалов, перспективных при изготовлении оптических усилителей, апконверсных волокон и твердотельных лазеров является приоритетным направлением в современном оптическом материаловедении [1].

Фторофосфатные стекла обладают свойствами фторидных и фосфатных стекол (химической устойчивостью, высокой растворимостью для РЗЭ ионов, длительным временем жизни люминесценции), в связи с чем являются перспективными прекурсорами для изготовления стеклокерамики.

Исследовано стеклообразование и кристаллизация в системе $\text{ZrF}_4\text{--BaF}_2\text{--NaPO}_3$, допированной ErF_3 или NdF_3 . Показано, что добавки до 20 мол. % NaPO_3 улучшают стеклообразование и повышают термическую устойчивость системы. Согласно данным ЯМР строение исследуемых стекол сходно со строением фтороцирконатных стекол, деполимеризация фосфатной составляющей низка, из чего сделан вывод о слабом взаимодействии фтороцирконатной и фосфатной сеток стекла. Исследован характер ионной подвижности во фторидной подрешетке при различной температуре в зависимости от содержания метафосфата натрия. Сделано предположение, что метафосфат натрия выполняет роль стабилизатора стекла и распределяется по поверхности сферических частиц (глобул), состоящих из фторцирконата бария. Термообработка стекол в интервале температур $T_g\text{--}T_{c1}$ вызывает кристаллизацию сфероподобных наноразмерных частиц 5–90 нм, состав которых соответствует BaZrF_6 . Для получения стеклокерамики наиболее оптимальными являются составы с содержанием не более 10 мол. % NaPO_3 , приемлемое время термообработки составляет 1–1,5 часа.

Введение NaPO_3 уменьшает интенсивность люминесценции ионов эрбия и неодима в видимой области. Ранее было показано, что ионы европия во фтороцирконат-фосфатной системе находятся преимущественно во фторидном окружении [2]. Причиной снижения интенсивности люминесценции после термообработки может быть концентрационное тушение вследствие увеличения локальной концентрации ионов РЗЭ внутри глобул, а также повышения локальной симметрии ближайшего окружения ионов РЗЭ. Предложен механизм наблюдаемых эффектов, связанных с увеличением концентрационного тушения люминесценции при термообработке. Фтороцирконат-фосфатные стекла, допированные ионами эрбия и неодима, могут рассматриваться как потенциальные прекурсоры для получения стеклокерамики.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФГБУН Института химии ДВО РАН - № FWFN(0205)-2022-0003.

1. Kesavulu C.R., Sreedhar V.B., Jayasankar C.K., Jang K., Shin D.-S., Yi S.S. Structural, thermal and spectroscopic properties of highly Er^{3+} -doped novel oxyfluoride glasses for photonic application // Mater. Res. Bull. 2014., V. 51., P. 336–344.

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

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ
ЛЮМИНЕСЦИРУЮЩИХ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ
ТЕРБИЯ(III), ГАДОЛИНИЯ(III), ДИСПРОЗИЯ(III) И ТУЛИЯ(III)
С 4-ГИДРОКСИ-3-МЕТОКСИБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТОЙ

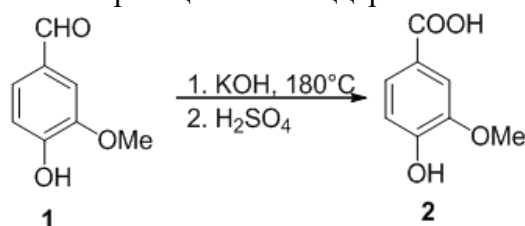
А.И. Офлиди, П.Г. Дахно, М.А. Назаренко, С.Л. Кузнецова

Кубанский государственный университет, г. Краснодар

oflidi@mail.ru

Электрохимический анодный синтез является эффективным методом получения координационных соединений, в частности комплексов лантаноидов с алкилоксибензойными кислотами, обладающих эффективной люминесценцией.

Синтез 4-гидрокси-3-метоксибензойной кислоты (ванилиновой кислоты) **2** осуществлялся из ванилина **1** по реакции Канниццаро.



Синтез координационных соединений тербия(III), гадолиния(III), диспрозия(III) и тулия(III) с ванилиновой кислотой **2** осуществляли в ацетонитрильных растворах лигандов по методике растворяемого анода в двухэлектродной ячейке.

По данным инфракрасных спектров исследуемых соединений установлено, что 4-гидрокси-3-метоксибензойная кислота **2** связывается с ионами лантаноидов бидентатно.

Чтобы определить триплетный уровень 4-гидрокси-3-метоксибензойной кислоты **2** мы исследовали комплексное соединение гадолиния(III) с этой кислотой, записав при этом спектр фосфоресценции. Исходя из полученных данных, можно сделать вывод о том, что значение излучающего уровня для 4-гидрокси-3-метоксибензойной кислоты **2** составило 22957 см^{-1} , что соответствует 435 нм. Данный триплетный уровень лежит выше резонансных уровней тербия и диспрозия, но ниже резонансного уровня тулия.

Чтобы понять, пригодны ли полученные комплексы в качестве люминофоров, было проведено исследование их люминесцентных свойств, были записаны их спектры люминесценции. Запись спектров люминесценции полученного комплексного соединения тербия(III) осуществлялась относительно стандарта – бензоата тербия(III).

Теоретическое обоснование явления люминесценции для полученного комплексного соединения заключается в расчёте разницы между энергиями триплетных уровней комплексного соединения и лиганда. Триплетный уровень энергии лиганда (22957 см^{-1}) лежит выше, чем резонансный уровень у иона тербия(III) (20500 см^{-1}). Разность между триплетным уровнем 4-гидрокси-3-метоксибензойной кислоты и резонансным уровнем Tb^{3+} составила 2457 см^{-1} , это даёт основание считать, что комплексное соединение будет люминесцировать. Однако бензоат тербия (III) обладает более высокой эффективностью люминесценции.

Также были получены спектры люминесценции комплексных соединений диспрозия(III) и тулия(III) с ванилиновой кислотой.

Подводя итог вышесказанному, можно сделать вывод о том, что 4-гидрокси-3-метоксибензоат тербия(III) люминесцирует лучше других полученных комплексных соединений и может быть перспективным люминофором для OLED-устройств.

**ХЕМОСЕНСОРНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ
ДОПИРОВАННЫХ КООРДИНАЦИОННЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ
ЕВРОПИЯ(III)*****Н.В. Петроченкова^{1,2}, А.Г. Мирочник¹***¹*Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток, Россия*²*Морской государственный университет им. адм. Г.И. Невельского, г. Владивосток, Россия
nvpetrochenkova@mail.ru*

В последние годы, в связи с постоянным ростом населения, промышленным и социальным развитием, загрязнение окружающей среды оказывает значительное влияние на экосистему и здоровье общества. Некоторые токсичные и вредные вещества широко присутствуют в окружающей среде, поэтому необходимы высокочувствительные, точные и селективные аналитические методы для обнаружения вредных веществ в окружающей среде. Особый интерес для практического применения представляет разработка хемосенсоров для таких аналитов как аммиак и летучие амины. Присутствие аммиака и аминов даже в небольших концентрациях может нанести вред здоровью человека, обнаружение аммиака и аминов имеет большое значение в области анализа качества пищевых продуктов и мониторинга окружающей среды. Материалы на основе лантаноидов, чувствительные к аналитам, перспективны благодаря их уникальным оптическим свойствам, таким как узкие полосы излучения и способность изменять свою структуру и, следовательно, люминесцентные свойства при воздействии внешних факторов.

Исследованы хемосенсорные оптические свойства карбоксилато-бис-дибензоилметанатов $(Eu(Dbm)_2Acid \cdot nH_2O)$, где Acid – анион карбоновой кислоты) [1]. Были приготовлены полимерные сенсорные композиции с различным содержанием люминофоров в полиэтилене (ПЭ), полиметилметакрилате (ПММА) и полистироле (ПСт). При действии паров аммиака или алифатических аминов на полимерные композиции наблюдается отчетливый оптический отклик: существенное увеличение интенсивности люминесценции $Eu(III)$, при этом процесс полностью обратим: после удаления паров аналита первоначальная люминесценция $Eu(III)$ восстанавливается. Сравнительный анализ полимерных композиций показал, что в комплексах с ПММА регистрируется больший люминесцентный отклик, по сравнению с комплексами на основе ПСт. Исследование хемосенсорного оптического отклика на пары аммиака и аминов карбоксилатодибензоилметанатов европия в ПЭ также показало высокую чувствительность сенсоров. Установлена высокая стабильность люминесцентного отклика во времени в комплексах. Исследование зависимости люминесцентного отклика карбоксилатодибензоилметанатов европия в ПЭ от условий хранения выявило, что комплексы на основе ПЭ сохраняют высокую интенсивность люминесценции даже после длительной выдержки на открытом воздухе. Возможным механизмом сенсibilизации люминесценции $Eu(III)$ при воздействии паров аммиака и аминов является возникновение связей между молекулами аналита и комплексом и, как следствие, блокирование процесса тушения люминесценции $Eu(III)$.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки, номер государственного задания FWFN (0205)-2022-0003

1. Мирочник А.Г. Петроченкова Н.В. Патент РФ 2734499. Опубликовано 19.10.2020 г., бюл. № 29.

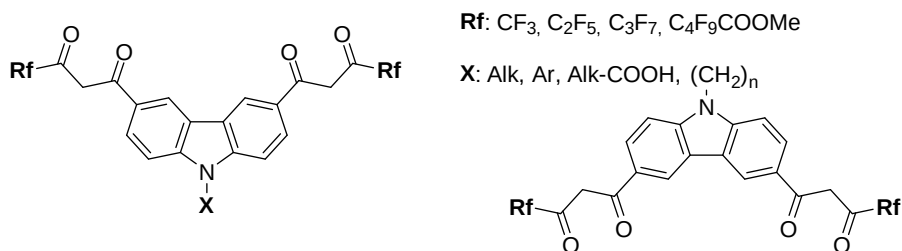
ЛЮМИНЕСЦЕНТНО-СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ
ФТОРСОДЕРЖАЩИХ ТЕТРА- И ОКТАКЕТОНОВ НА ОСНОВЕ КАРБАЗОЛА
С ЕВРОПИЕМ(III) И ИХ НАНОДИСПЕРСИЙ

Д.Е. Пугачёв¹, А.Г. Шубина², Д.А.Тарасевич^{1,2}, Н.С. Осин², Н.В. Васильев^{1,2}

¹Московский государственный областной университет, г. Мытищи, Россия

²Государственный научно-исследовательский институт биологического
приборостроения, г.Москва, Россия
pugachovdmity@gmail.com

Люминесцентно-спектральные свойства комплексов Eu^{3+} и Tb^{3+} являются одним из основных параметров в различных технологиях иммунофлуоресцентного анализа. Флуоресцирующий комплекс (2-нафтоилтрифторацетонат) $_3\text{Eu}^{3+}$ давно используется в коммерческом варианте иммуноанализа (DELFA) [1], однако в последние годы найдены более эффективные комплексоны – фторсодержащие тетракетоны на основе дибензогетероциклических скаффолдов [2]. Наиболее перспективными являются фторсодержащие тетракетоны ряда карбазола (см. рисунок), гетероароматическая система которого обладает оптимальной светопоглощающей способностью. В настоящее время нами получен широкий ряд N-алкил- и N-арилзамещенных, N-спейсерсодержащих производных фторированных тетракетонов карбазола, а также синтезированы двухярусные октакетоны. Комплексообразование новых лигандов с Eu^{3+} в водных растворах было изучено спектрально.



Общая формула исследуемых лигандов

В процессе комплексообразования тетра- и октакетонов с Eu^{3+} происходит гипсохромное смещение полос поглощения и увеличение значения коэффициента экстинкции. В сравнении с коммерческими реагентами образованные комплексы с Eu^{3+} при возбуждении на длине волны около 380 нм люминесцируют интенсивнее и длительнее с максимумом эмиссии в характерной для европия области (615 нм). Время жизни люминесцентного состояния составляет 590–710 мкс.

Изученные комплексные соединения образуют устойчивые и активно люминесцирующие нанодисперсии, которые могут быть использованы при разработке биочипов для иммунофлуоресцентного анализа.

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда содействия инновациям, программа «Умник».

1. Hemmilä I., Dakubu S., Mikkala V.M., Siitari H., Lövgren T. Europium as a label in time-resolved immunofluorometric assays // Anal. Biochem. 1984., V. 137., I. 2., P. 335–343.

2. Пугачёв Д.Е., Кострюкова Т.С., Ивановская Н.П., Лямин А.И., Романов Д.В., Моисеев С.В., Затонский Г.В., Осин Н.С., Васильев Н.В. Фторированные бис-β-дикетоны конденсированного ряда и люминесцентно-спектральные свойства их комплексов с европием // Журнал общей химии. 2019., Т. 89., № 5., С. 779–785.

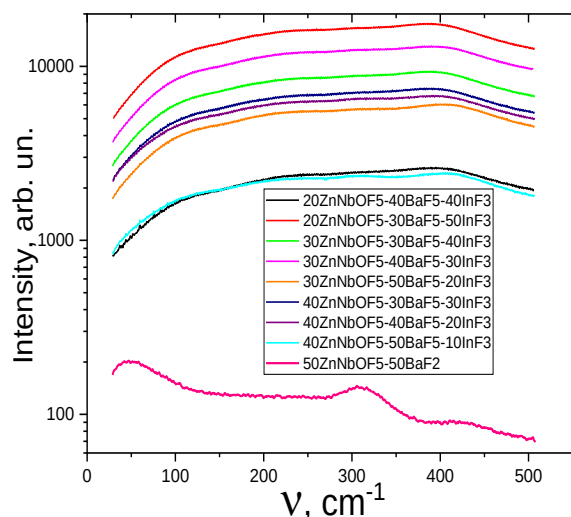
ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ В ОКСОФТОРНИОБАТНЫХ СТЕКЛАХ

Н.Н. Савченко¹, Л.Н. Игнатьева¹, Ю.В. Марченко¹, С.В. Адищев²¹Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток, Россия²Институт автоматики и электрометрии СО РАН, г. Новосибирск, Россия

savchenko@ich.dvo.ru

Ранее нами получены и изучены стекла на основе комплексных соединений – оксофторниобатов металлов MNbOF_5 ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Cu}, \text{Cd}$). Некоторые стекольные системы изучены на предмет введения таких компонентов как трифторидов висмута, индия, редкоземельных элементов. При изучении стекол в системах $\text{NbO}_2\text{F}-\text{BaF}_2-\text{InF}_3$ [1] и $\text{CdNbOF}_5-\text{BaF}_2-\text{InF}_3$ [2] выявлен вклад фотолюминесценции, связанный с наличием в системе ионов индия. К настоящему времени нами синтезированы стекла в системах $\text{ZnNbOF}_5-\text{BaF}_2-\text{InF}_3$ и $\text{ZnNbOF}_5-\text{BaF}_2$. Синтез стекол проводили в платиновых тиглях в муфельной печи, время выдержки шихты при постоянной температуре (850–950 °С) составляло 10-15 минут. Исследование низкочастотных спектров комбинационного рассеяния света (НКРС) при возбуждении рассеяния лазером *Millennia*, $\lambda_0 = 532,1$ нм, мощностью $\sim 0,5$ Вт, показало, что в оксофторниобатных стеклах в системе $\text{ZnNbOF}_5-\text{BaF}_2-\text{InF}_3$ также наблюдается высокий уровень фотолюминесценции.

На рисунке представлены спектры КРС всех полученных образцов стекольной системы $\text{ZnNbOF}_5-\text{BaF}_2-\text{InF}_3$. В спектре представленного для сравнения образца, в котором отсутствует трифторид индия, наблюдается бозонный пик в области 40 см^{-1} . В спектрах образцов с индиевой составляющей бозонный пик маскируется высоким уровнем фотолюминесценции. Фотолюминесценция, по аналогии с системами $\text{NbO}_2\text{F}-\text{BaF}_2-\text{InF}_3$ [1] и $\text{CdNbOF}_5-\text{BaF}_2-\text{InF}_3$ [2], предположительно, связана с наличием в стеклах ионов индия. В дальнейшем будет проведено детальное исследование влияния трифторида индия на люминесцентные свойства полученных стекол.



Работа выполнена в рамках государственного задания ФГБУН Института химии ДВО РАН, тема № 0205-2022-0003.

1. Ignatieva L., Savchenko N., Marchenko Yu. Glasses in the $\text{NbO}_2\text{F}-\text{BaF}_2-\text{InF}_3-\text{ErF}_3$ system // Journal of Fluorine Chemistry. 2018., V. 213., P. 37–41.

2. Ignatieva L., Savchenko N., Marchenko Yu., Mashchenko V., Bouznik V. Raman study of glasses in the $\text{NbO}_2\text{F}-\text{BaF}_2-\text{InF}_3-\text{ErF}_3$ and $\text{CdNbOF}_5-\text{BaF}_2-\text{InF}_3$ systems // Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics. 2020., V.11., I. 3., P. 333–337.

СЕКЦИЯ
ФОТОХИМИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

ФОТОХРОМНЫЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ ОБРАТИМОЙ КООРДИНАЦИИ S-РАДИКАЛОВ С ДИТИОЛАТНЫМИ КОМПЛЕКСАМИ Ni(II)

В.Ф. Плюснин, А.В. Михейлис, В.П. Гривин

Институт химической кинетики и горения СО РАН, г. Новосибирск, Россия

plyusnin@kinetics.nsc.ru

Комплексы Ni(II) с дитиолатными лигандами имеют плоский координационный узел Ni-S₄. Хорошо известна способность этих комплексов обратимо координировать гетероциклические основания в качестве экстралигандов в аксиальной позиции. Так, например, ксантогенатный комплекс Ni(S₂COEt)₂ присоединяет 2,2'-бипиридил с образованием аддукта Ni(S₂COEt)₂(bpy) с константой скорости $6.7 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, а константа скорости диссоциации $k_{\text{ру}}$ равна $2,1 \cdot 10^{-2} \text{ c}^{-1}$ [1]. Фенантролин еще более эффективен в качестве экстралиганда, константа скорости образования аддукта Ni(S₂COEt)₂(phen) составляет $3,28 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, а время диссоциации 80 мс [2].

Способность дитиолатных комплексов Ni(II) обратимо координировать экстралиганды может быть использована для организации новых фотохромных систем. Для этого необходимо, чтобы экстралиганд появился под действием света. Молекулы дисульфидов являются удобными объектами для создания таких фотохромных систем. Под действием УФ-света эти молекулы диссоциируют на два S-радикала. Поскольку константы скорости рекомбинации S-радикалов близки к диффузионному пределу, константы скорости внедрения этих потенциальных экстралигандов в координационную сферу должны быть значительно выше этих значений для молекул bpy и phen и должны находиться в диапазоне $10^8\text{--}10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$. Надежда получить фотохромную систему связана с возможной обратимой координацией S-радикала. В этом случае S-радикал будет проводить некоторое время в свободном состоянии и может исчезать в результате рекомбинации, завершая цикл фотохромных превращений.

В докладе показано, что [•]SR радикалы действительно с высокими константами скорости координируются с плоскими дитиолатными комплексами Ni(II) с образованием радикального комплекса Ni(II)-[•]SR [3]. Координация [•]SR радикалов во многих случаях обратима, в свободном состоянии они рекомбинируют обратно в дисульфид, что и приводит к фотохромным свойствам таких систем. Время жизни радикальных комплексов Ni(II)-[•]SR зависит от природы S-радикала и комплекса Ni(II) и варьирует от микросекунд до миллисекунд. Повторная координация может увеличить наблюдаемое время жизни комплексов Ni(II)-[•]SR до секундных временных интервалов. Будут представлены спектральные и кинетические параметры радикальных комплексов и механизмы их превращений в циклах фотохромных превращений.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты 20-03-00708, 20-33-90193).

1. Cusumano M. Kinetics of the reaction between bis (O-substituted xanthato) nickel(II) and 2,2'-bipyridine in benzene // Inorg. Chem. 1979., V.18., P. 3612–3615.

2. Fayyaz M.U., Grant M.W., The Lewis-acidity of square-planar nickel(II) complexes. II. A kinetic investigation of the addition of substituted phenanthrolines to Bis(O,O-diethylphosphorodithioato-S,S') nickel(II), Bis(O-ethylxanthato) nickel(II) and Bis(4-mercaptopent-3-en-onato) nickel(II) in toluene // Aust. J. Chem. 1977., V.30., P. 285–292.

3. Mikheyli A.V., Plyusnin V.F., Grivin V.P. Processes in photochromic system containing xanthate (S₂COEt)₂ disulfide and xanthate Ni(S₂COEt)₂ complex // J. Photochem. Photobiolog. A.: Chem., 2022., P. 429.

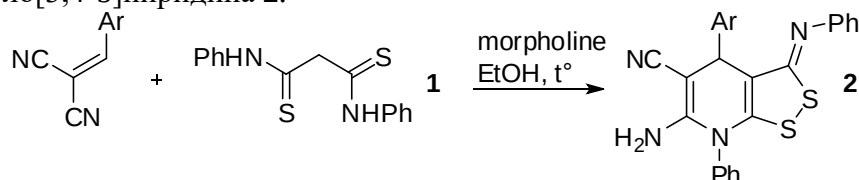
СИНТЕЗ НОВЫХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ ЕНАМИНОЭФИРОВ НА ОСНОВЕ N,N'-ДИФЕНИЛДИТИОМАЛОНАМИДА

В.В. Доценко, А.Е. Синоцко, Е.А. Варзиева, А.А. Русских, А.Г. Левченко

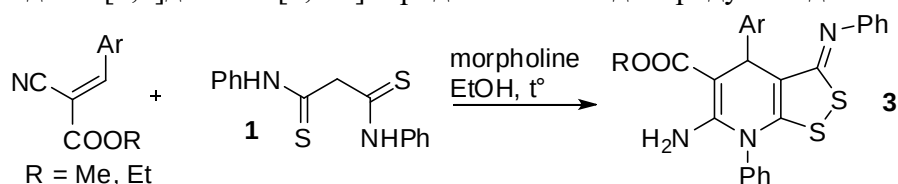
Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия

victor_dotsenko_@mail.ru

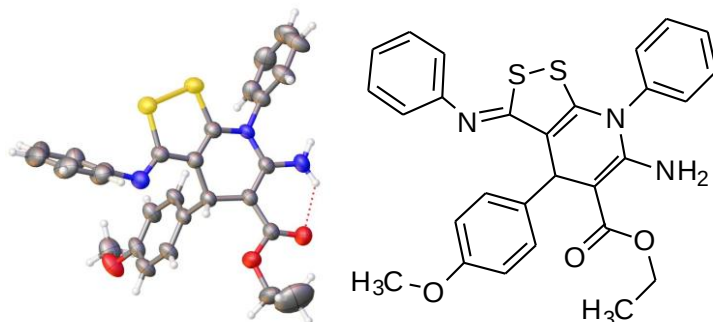
Ранее нами было описано взаимодействие дифенилдитиомалондиамида **1** с арилметиленмалононитрилами [1]. Продуктами взаимодействия, как показано с привлечением метода РСА, оказались производные редкой гетероциклической системы – [1,2]дитиоло[3,4-*b*]пиридина **2**.



Учитывая тот факт, что дитиолопиридины являются изоструктурными аналогами биологически активных тиенопиридинов, представлялось целесообразным расширить ряд новых соединений такого типа. Наличие функциональных групп делает данные молекулы перспективными комплексообразователями. Найдено, что реакция дитиомалондианилида **1** с арилметилендицианоуксусными эфирами легко протекает в присутствии основного катализатора и в присутствии окислителя (кислорода воздуха) дает производные [1,2]дитиоло[3,4-*b*]пиридина **3**. Выходы продуктов достигают 65%.



Строение полученных соединений подтверждено комплексом спектральных данных, включая данные 2D ЯМР (HSQC, HMBC), а также данные РСА (см. рисунок).



Строение продукта взаимодействия (4-метоксифенил)метилендицианоуксусного эфира и дитио-малондианилида **1** (по данным РСА)

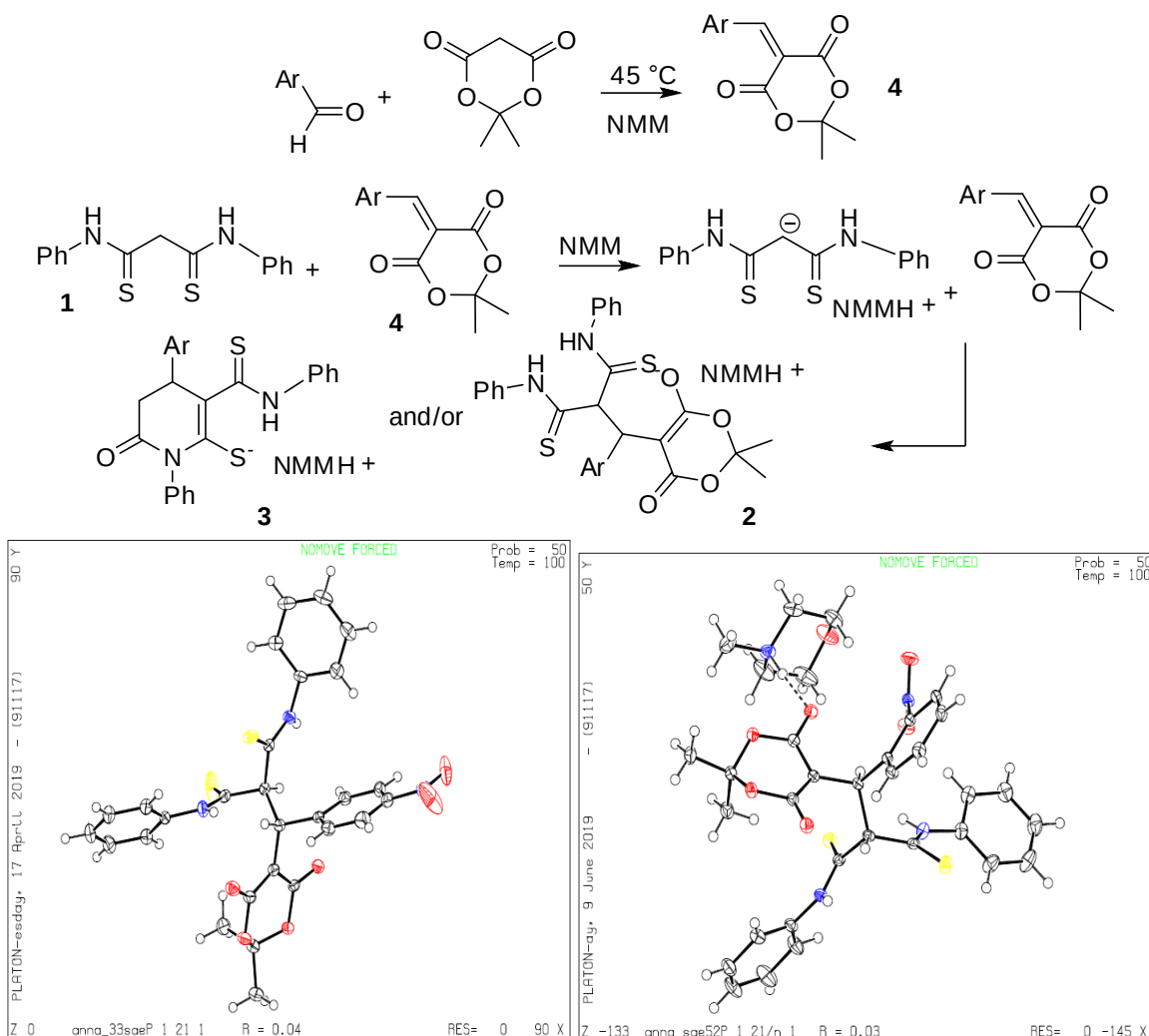
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (Грант 22-23-00458 «Реакции гетероциклизации на основе дитиомалондианилида»).

1. Dotsenko V.V., Krivokolysko S.G., Frolov K.A., Chigorina E.A., Polovinko V.V., Dmitrienko A.O., Bushmarinov I.S. Synthesis of [1,2]dithiolo[3,4-*b*]pyridines via the reaction of dithiomalonanilide with arylmethylidenemalononitriles // Chemistry of Heterocyclic Compounds. 2015., V. 51., №. 4., P. 389–392.

ПОЛУЧЕНИЕ НОВЫХ АДДУКТОВ МИХАЭЛЯ С УЧАСТИЕМ
N,N'-ДИФЕНИЛДИТИОМАЛОНАМИДА

В.В. Доценко, А.Е. Синоцко, Е.А. Варзиева, А.А. Русских, А.Г. Левченко
Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия
victor_dotsenko_@mail.ru

N,N'-Дизамещенный малондитиоамид (дитиомалондианилид) **1** является перспективным соединением для создания новых гетероциклов и комплексных соединений. При изучении реакций дитиомалондианилида было найдено, что соединение **1** реагирует с альдегидами и кислотой Мельдрума в присутствии N-метилморфолина (NMM) с образованием стабильных аддуктов Михаэля **2**. При более продолжительном нагревании аддукты **2** претерпевают циклизацию с образованием тиолатов **3**. Ожидаемый механизм включает конденсацию Кневенагеля с образованием соединений **4**, которые в основной среде реагируют как акцепторы Михаэля с анионом тиамида **1**. Строение полученных соединений подтверждено комплексом спектральных данных, включая данные 2D ЯМР (HSQC, HMBC) и PCA (см. рисунок).



Строение соединений **2a** (Ar = 4-NO₂C₆H₄) и **2b** (Ar = 2-NO₂C₆H₄) (по данным PCA)

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (Грант 22-23-00458 «Реакции гетероциклизации на основе дитиомалондианилида»).

ФОТОХИМИЯ НИТРАТА ЦЕРИЯ(IV) В АЦЕТОНИТРИЛЕ

Е.М. Глебов^{1,2}, В.П. Гривин¹, В.Ф. Плюснин^{1,2},
Р.Г. Федун^{1,2}, В.В. Яньшол^{3,2}, Д.Б. Васильченко⁴

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

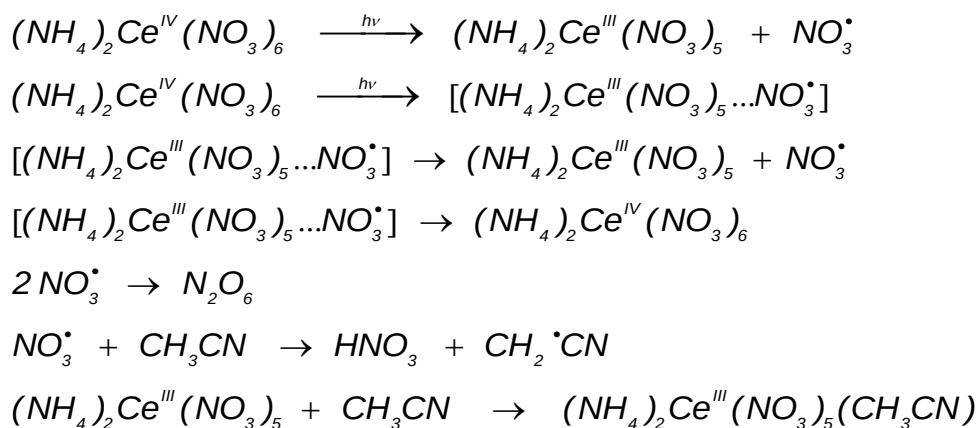
²Новосибирский государственный университет, г. Новосибирск, Россия

³Международный томографический центр СО РАН, г. Новосибирск, Россия

⁴Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, г. Новосибирск, Россия
glebov@kinetics.nsc.ru

Аммоний-церий нитрат $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}^{\text{IV}}(\text{NO}_3)_6$ (CAN) широко используется в катализе в качестве одноэлектронного окислителя. В фотохимии CAN известен как фотолитический источник радикалов $\text{NO}_3^\bullet$ [1]. Несмотря на широту фотохимических применений, механизм фотолиза CAN до недавнего времени был изучен слабо.

Для установления механизма фотолиза фотохимия CAN в CH_3CN исследована с использованием комбинации стационарных методов, лазерного импульсного фотолиза и квантовой химии [2]. Первичным фотохимическим процессом является внутрисферный перенос электрона с выходом радикала $\text{NO}_3^\bullet$ в объем растворителя. Конечным продуктом реакции является комплекс $[\text{Ce}^{\text{III}}(\text{NO}_3)_5(\text{CH}_3\text{CN})]^{2-}$, образующийся с высоким квантовым выходом (0,6 и 0,4 при возбуждении светом с длиной волны 308 и 355 нм соответственно). Гибель радикалов $\text{NO}_3^\bullet$ в основном обусловлена реакциями второго порядка – рекомбинацией и реакцией с комплексом $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}^{\text{III}}(\text{NO}_3)_5(\text{CH}_3\text{CN})$. Помимо прямого выхода радикалов $\text{NO}_3^\bullet$ часть возбужденных светом молекул CAN образует радикальный комплекс $(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}^{\text{III}}(\text{NO}_3)_5 \dots \text{NO}_3^\bullet]$ с временем жизни 2 мкс. Ниже приведена полная схема фотолиза; константы скорости всех реакций измерены.



Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант № 22-33-00248.

1. Alfassi Z.B., Padmaja S., Neta P., Huie R.E. Rate constants of $\text{NO}_3^\bullet$ radicals with organic compounds in water and acetonitrile // J. Phys. Chem. 1993., V. 97., № 15., P. 3780–3782.

2. Glebov E.M., Grivin V.P., Plyusnin V.F., Fedunov R.G., Pozdnyakov I.P., Yanshole V.V., Vasilchenko D.B. Photochemistry r.j. of cerium ammonium nitrate (can) in acetonitrile // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 2021., V. 418., Article 113440.

КВАНТОВЫЕ ВЫХОДЫ ГЕНЕРАЦИИ ГИДРОКСИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ ПРИ ФОТОЛИЗЕ ПРИРОДНЫХ КАРБОКСИЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЖЕЛЕЗА

И.П. Поздняков^{1,2}, Ю.Е. Тютерева^{1,2}, О.А. Снытникова^{2,3}, В.Ф. Плюснин^{1,2}

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

²Новосибирский государственный университет, г. Новосибирск, Россия

³Международный томографический центр СО РАН, г. Новосибирск, Россия
ipozdnyak@kinetics.nsc.ru

Карбоксилатные комплексы Fe(III) являются фотоактивными природными соединениями, которые интенсивно исследуются и считаются одними из перспективных систем для деградации загрязняющих веществ в так называемых процессах глубокого окисления (advanced oxidation processes, AOPs) [1]. Они демонстрируют высокие квантовые выходы фотолиза и эффективную генерацию •ОН радикалов под действием УФ-излучения [2]. Однако информации о квантовых выходах •ОН радикалов ($\phi_{\text{ОН}}$) при возбуждении таких систем крайне мало. В тоже время, величины $\phi_{\text{ОН}}$ и реакционная способность •ОН по отношению к целевым соединениям являются важнейшими параметрами для применения любой фотосистемы в AOPs. В данной работе представлен подход к определению значений $\phi_{\text{ОН}}$ при УФ-фотолизе природных карбоксилатных комплексов Fe(III).

Подход основан на применении гидроксокомплекса FeOH^{2+} в качестве системы сравнения с хорошо известным значением $\phi_{\text{ОН}}$ и бензола в качестве селективной ловушки •ОН радикалов [3]. Впервые были определены $\phi_{\text{ОН}}$ для целого ряда комплексов Fe(III) с природными лигандами – щавелевой, лимонной, молочной, винной, пировиноградной, гликолевой и глиоксалевого кислотами. Установлена взаимосвязь эффективности генерации гидроксильного радикала со структурой исходного лиганда и величиной квантового выхода фотолиза исходного комплекса. Полученные данные важны для понимания фундаментальной фотохимии координационных соединений железа с полидентантными карбоновыми кислотами и могут послужить основой использования комплексов Fe(III) с природными лигандами в процессах фотохимической очистки воды.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (№ 21-43-00004).

1. Ameta S.C., Chapter 1 - Introduction, Editor(s): Ameta S.C., Ameta R., Advanced oxidation processes for waste water treatment, Academic Press, 2018., P. 1–12.

2. Wu F., Deng N. Photochemistry of hydrolytic iron (III) species and photoinduced degradation of organic compounds // Chemosphere, 2000., V. 41., P. 1137–1147.

3. Tyutereva Yu.E., Novikov M.V., Snytnikova O.A. and Pozdnyakov I.P. How to measure quantum yield of hydroxyl radical during photolysis of natural Fe(III) carboxylates? // Chemosphere., 2022., P. 134237.

**ФОТОХИМИЯ АКТИВИРУЕМОГО СВЕТОМ ПРОТИВОРАКОВОГО
КОМПЛЕКСА $cis-[Rh_2(\mu-O_2CCH_3)_2(bpy)(dppz)]^{2+}$**

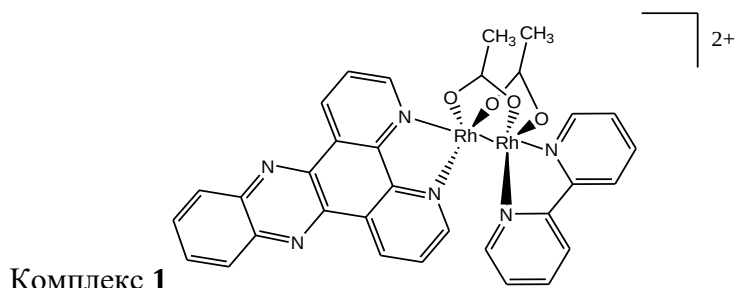
В.В. Семионова¹, И.П. Поздняков¹, Д.Б. Васильченко², А.А. Мельников³, Е.М. Глебов¹

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

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

³Институт спектроскопии РАН, г. Троицк, Москва, Россия
semveronica2212@gmail.com

Одним из наиболее перспективных методов лечения злокачественных опухолей, основанным на фотохимии комплексов платиновых металлов, является фотохимиотерапия (ФХТ). По сравнению с традиционной фотодинамической терапией, основанной на триплетных сенсibilизаторах и образовании синглетного кислорода, ФХТ не требует наличия растворенного кислорода. Это важно, потому что многие опухоли являются гипоксическими. Несколько комплексов платиновых металлов рассматриваются как перспективные для ФХТ; однако их фотофизика и фотохимия подробно не изучены [1].



Мы представляем исследование фотофизики и фотохимии активируемого светом противоракового комплекса **1** ($cis-[Rh_2(\mu-O_2CCH_3)_2(bpy)(dppz)]^{2+}$, где dppz--дипиридо[3,2-а:2',3'-с]феназин, bpy - бипиридин). Комплекс **1** проявляет индуцируемую видимым светом цитотоксичность как в отсутствие, так и в присутствии растворенного кислорода [2]. Облучение комплекса **1** в ближней УФ и видимой областях спектра (соответствующих $\pi-\pi^*$ переходам dppz) не вызывает распад соединения. В экспериментах по лазерному импульсному фотолизу (355 нм) был обнаружен интермедиат с временем жизни, зависящим от концентрации растворенного кислорода. Спектр этого интермедиата, время образования которого составляет около 3 пс, подобен спектру триплетного состояния лиганда dppz.

Мы предполагаем, что цитотоксичность комплекса **1** в основном обусловлена синглетным кислородом, образующимся при тушении триплета dppz, входящего в состав комплекса. Цитотоксичность в отсутствие кислорода, по-видимому, связана с реакциями нижнего электронно-возбужденного состояния комплекса.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 22-03-00248).

1. Gurruchaga-Pereda J., Martínez A., Terenzi A., Salassa L. Anticancer platinum agents and light // Inorg. Chim. Acta. 2019., V. 495., Article 118981.

2. Angeles-Boza A.M., Bradley P.M., Fu P.K.-L., Wicke S.E., Bacsá J., Dunbar K.R., Turro C. DNA binding and photocleavage in vitro by new dirhodium(II) dppz complexes: correlation to cytotoxicity and photocytotoxicity // Inorg. Chem. 2005., V. 44., № 26., P. 8510–8519.

ФОТОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТИОСЕМИКАРБАЗОНОВ И ИХ ХЕЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ

А.С. Архипова^{1,2}, В.А. Тимошников², Н.Э.Поляков², О.Ю. Селютин²

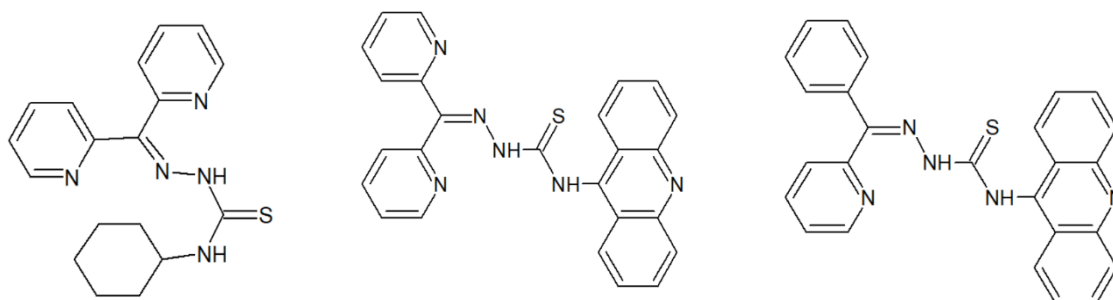
¹Новосибирский государственный университет, г. Новосибирск, Россия

²Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН,

г. Новосибирск, Россия

alinaarkhipova349@gmail.com

Тиосемикарбазоны (ТСК) вызывают большой интерес у исследователей, благодаря их биологической активности, в том числе противораковой. Известны два основных противораковых механизма действия: ингибирование рибонуклеотид редуктазы и участие хелатных комплексов ТСК в редокс-реакциях с образованием активных кислородных радикалов [1]. Для некоторых ТСК было выявлено усиление их противораковой активности при облучении светом, однако детально эти процессы не описаны. В связи с этим, целью работы является исследование фотохимической активности ТСК: DpC, АОВР и АОДР (см. рисунок) и их хелатных комплексов с ионами железа, меди и цинка в реакциях с участием донора электронов N-ацетил-L-триптофана и акцептора электронов хинона AQDS.



Структура тиосемикарбазонов: 4-Циклогексил-1-[бис(2-пиридинил)метилен]тиосемикарбазид (DpC, слева), 4-Акридил-1-[бис(2-пиридинил)метилен]тиосемикарбазид (АОВР, по центру), 4-Акридил-1-[фенил(пиридинил)метилен]тиосемикарбазид (АОДР, справа)

С помощью методов ЯМР и химической поляризации ядер (ХПЯ) было обнаружено, что DpC и его комплекс с железом проявляет донорные свойства в фотохимической реакции с хиноном AQDS, реакция протекает по радикальному механизму. Данный ТСК и его хелатные комплексы с железом, медью и цинком являются фотостабильными в реакции с N-ацетил-L-триптофаном. Аналогичные эксперименты были проведены для тиосемикарбазонов АОВР и АОДР в нейтральной и протонированной форме. Было выявлено, что данные соединения проявляют электронодонорные и электроноакцепторные свойства. Данная работа имеет фундаментальную и прикладную значимость для разработки методов лечения рака с помощью тиосемикарбазонов, в том числе с использованием фотодинамической терапии.

1. Kalinowski D.S., Quach P., Richardson D. Thiosemicarbazones: the new wave in cancer treatment // Future Medicinal Chemistry. 2009., №6., P. 1143–1151.

ЭФФЕКТИВНОСТЬ ФОТОЛИЗА И ГЕНЕРАЦИИ •ОН РАДИКАЛА ДЛЯ КОМПЛЕКСА FEEDDS

Ю.А. Беликов^{1,2}, О.А. Снытникова^{2,3}, В.П. Гривин¹, И.П. Поздняков^{1,2}

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

²Новосибирский государственный университет, г. Новосибирск, Россия

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

В настоящее время широко исследуется применение комплексов железа с многоосновными органическими карбоновыми кислотами в процессах глубокой очистки, направленных на обработку сточных вод. Данные комплексы показывают высокие квантовые выходы фотолиза наряду с высокой эффективностью генерации активных форм кислорода, основным из которых является гидроксильный радикал. Он способен к неселективному окислению большого количества органических загрязнителей.

В качестве лигандов в таких комплексах исследуются как относительно простые кислоты (щавелевая, лимонная, винная...), так и более сложные, например этилендиаминдисулфиновая кислота (EDDS). Она, является структурным изомером известной этилендиаминтетрауксусной кислоты и подвергается биоразложению в окружающей среде, что позволяет использовать её в экологических целях. Однако, для практического применения системы Fe(III)-EDDS недостаточно литературных данных о механизме фотолиза и абсолютной эффективности генерации радикальных частиц.

С применением методов стационарного и лазерного импульсного фотолиза в комбинации со спектрофотометрическими и хроматографическими методами были получены следующие результаты:

1) Зафиксировано долгоживущее (1,8 мс) поглощение первичного интермедиата, радикального комплекса $[\text{Fe(II)}\dots\text{EDDS}\bullet]$ ($\lambda_{\text{макс}} = 520 \text{ нм}$), возникающего в процессе внутрисферного переноса электрона с лиганда на ион железа.

2) Показано, что квантовый выход фотолиза стабилен в широком диапазоне начальных концентраций Fe(III) и лиганда, но зависит от присутствия кислорода в растворе. Также обнаружена зависимость квантового выхода от pH среды. Квантовый выход в оптимальных условиях достигает значения ~0,8 при нейтральных pH.

3) Показано, что квантовый выход ОН-радикала при фотолизе комплекса стабилен в широком диапазоне начальных концентраций Fe(III) и лиганда, но зависит от кислотности среды. Квантовый выход достигает величины ~0,15 в оптимальных условиях при нейтральных pH раствора. Высокий квантовый выход комплекса позволяет надеяться на его использование на практике.

Полученные данные важны для понимания фундаментальной фотохимии координационных соединений железа с полидентантными карбоновыми кислотами и могут послужить основой использования комплекса FeEDDS в экологических целях для очистки сточных вод без опасности вторичного загрязнения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (№ 21-43-00004).

**ФОТОХИМИЯ КОМПЛЕКСА *транс,транс,транс*-[Pt(N₃)₂(OH)₂(py)₂],
ПЕРСПЕКТИВНОГО ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В ФОТОХИМИОТЕРАПИИ**

Г.И. Жданкин^{1,2}, В.П. Гривин², В.Ф. Плюсин^{1,2}, Д.В. Васильченко³, Е.М. Глебов²

¹Новосибирский государственный университет, г. Новосибирск, Россия

²Институт химической кинетики и горения им В. В. Воеводского СО РАН,
г. Новосибирск, Россия

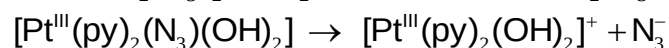
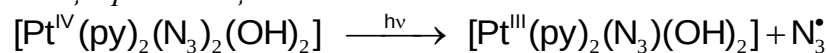
³Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, г. Новосибирск, Россия
g.zhdankin@g.nsu.ru

Фотохимиотерапия (ФХТ) – это перспективный метод лечения злокачественных опухолей, основанный на фотоактивации комплексов металлов, как правило, платиновых. ФХТ не нуждается в растворённом кислороде, что является преимуществом, поскольку многие опухоли гипоксичны. В случае платины фотоактивируемые комплексы Pt(IV) при фотолизе образуют соединения Pt(II), связывающиеся с ДНК раковой клетки по типу цисплатина, ингибируя транскрипцию и репликацию. Диазидные комплексы Pt(IV) перспективны для применения в ФХТ, однако их фундаментальная фотохимия исследована слабо.

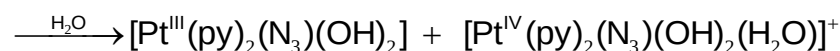
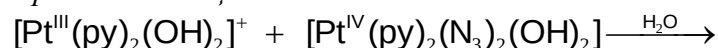
В работе рассматривается фотохимия комплекса платины состава *транс,транс,транс*-[Pt(N₃)₂(py)₂(OH)₂] (py – пиридин), далее – комплекс **1** [1]. В работе использовались методы стационарного фотолиза и лазерного импульсного фотолиза (длина волны возбуждения 266 нм, длительность лазерного импульса 5 нс).

Фотолиз **1** является многостадийным. Первая стадия – обмен лиганда N₃[–] на молекулу воды – является цепной. Цепной характер следует из линейности концентрационной зависимости квантового выхода. В экспериментах по лазерному импульсному фотолизу были обнаружены два интермедиата Pt(III), которые являются переносчиками цепи. Первичным процессом является внутрисферный перенос электрона с лиганда N₃[–] на катион Pt(IV) с образованием радикала N₃[•]. По аналогии с работой [2] был предложен механизм цепной фотосольватации:

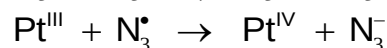
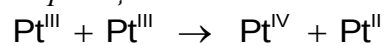
Инициирование цепи



Продолжение цепи



Обрыв цепи



Работа выполнена при поддержке РФФИ (Грант № 20-03-00708).

1. Vernooij R.R. et al. Spectroscopic studies on photoinduced reactions of the anticancer prodrug, *транс,транс,транс*-[Pt(N₃)₂(OH)₂(py)₂] // Chem. Eur. J. 2018., V. 24., № 22., P. 5790–5803.

2. Shushakov A.A. et al. Primary photochemical processes for Pt (IV) diazido complexes prospective in photodynamic therapy of tumors // Dalton Trans. 2017., V. 46., № 29., P. 9440–9450.

**ФОТОХИМИЯ ЦИС-ДИАММИНБИС-(2,2'-ДИПИРИДИЛ) РУТЕНИЯ(II),
ПЕРСПЕКТИВНОГО ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В ФОТОХИМИОТЕРАПИИ**

А.А. Кокоренко^{1,2}, Д.Б. Васильченко³, Ю.П. Центалович⁴, Е.М. Глебов²

¹Новосибирский государственный университет, г. Новосибирск, РФ

²Институт химической кинетики и горения им. В. В. Воеводского СО РАН,
г. Новосибирск, Россия

³Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, г. Новосибирск, Россия

⁴Международный томографический центр СО РАН, г. Новосибирск, Россия
a.kokorenko@g.nsu.ru

За последние 50 лет в области фотофизики и фотохимии координационных соединений переходных металлов, в том числе платиновых, были проведены многочисленные исследования, что позволило не только дополнить уже имеющиеся фундаментальные знания, но и найти этим соединениям применение в повседневной жизни. Одним из наиболее изученных за все время комплексов является $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ – типичный пример низкоспинового d^6 -комплекса [1]. При изучении дипиридилных и других комплексов рутения(II) появились перспективы их использования, например, в фотокатализе, а также в фотохимиотерапии [2]. В отличие от координационных соединений платины(II) и (IV) комплексы рутения(II) не снижают свою активность в присутствии кислорода и достаточно эффективно связываются с ДНК при малых концентрациях [3], что может сделать комплексы рутения заменой комплексам платины при лечении опухолей в будущем.

В докладе будут представлены результаты исследования кинетических параметров и возможного механизма фотохимического превращения $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{NH}_3)_2]^{2+}$ в $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$, полученные методами стационарного и лазерного импульсного фотолиза исходного соединения. По сравнению с работой [4] уточнены спектральные характеристики комплексов. Проведена оценка квантового выхода фотопревращения. В эксперименте по лазерному импульсному фотолизу зарегистрировано промежуточное поглощение с характерным временем гибели 300 нс. По аналогии с фотофизикой похожих комплексов рутения [2] мы предположили, что это поглощение принадлежит нижнему триплетно-возбужденному состоянию комплекса [3] ПЗМЛ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 20-03-00708).

1. Juris A., Balzani V., Barigelletti F., Campagna S., Belser P., von Zelewsky A. Ru(II) polypyridine complexes: photophysics, photochemistry, electrochemistry, and chemiluminescence // Coord. Chem. Rev. 1988., V. 84., P. 85–277.
2. Balzani V., Campagna S. Photochemistry and photophysics of coordination compounds: Ruthenium // Topics in Current Chemistry. 2007., V. 280., P. 117–214.
3. Pauly M., Kayser I., Schmitz M., Dicato M., Guerzo A. D., Kolber I., Moucheron C., Mesmaeker A. K.-D. In vitro inhibition of gene transcription by novel photo-activated polyazaaromatic ruthenium(II) complexes // Chem. Comm. 2002., V. 10., P. 1086–1087.
4. Assefa Z., Stanbury D. M. Oxidation of coordinated ammonia to nitrosyl in the reaction of aqueous chlorine with cis- $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{NH}_3)_2]^{2+}$ // J. Am. Chem. Soc. 1997., V. 119., P. 521–530.

ФОТОХИМИЯ ДИФЕНИЛДИСЕЛЕНОФОСФИНАТНОГО КОМПЛЕКСА НИКЕЛЯ(II) В CCl₄

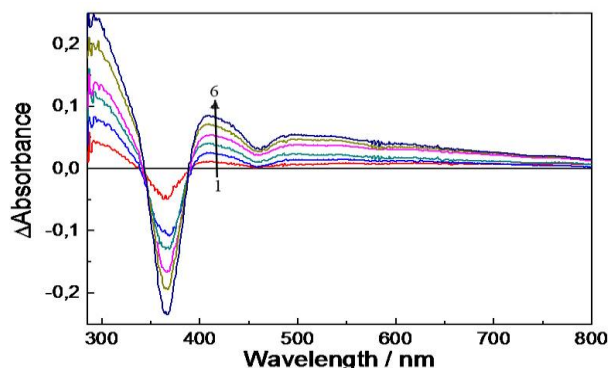
А.В. Михейлис¹, В.Ф. Плюснин¹, В.П. Гривин¹, Е.Х. Садыков², А.В. Артемьев²

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

²*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
г. Новосибирск, РФ
mikheyлис@kinetics.nsc.ru*

Координационные соединения ионов переходных металлов с дихалькогенолатными лигандами широко используются в аналитической химии, органическом синтезе, медицине и биологии. Они выступают в качестве прекурсоров при производстве полупроводниковых материалов и пленок, служат стабилизаторами наночастиц, квантовых точек. Кроме того считается, что данные соединения являются перспективными для создания на их основе фотокатализаторов, оптических материалов и фотохромных систем. Однако фотохимические свойства дихалькогенолатных координационных соединений остаются мало изученными. Так, в литературе сообщается о фотохимии серосодержащих комплексов [1], и практически отсутствует информация о свойствах селен- и теллурсодержащих координационных соединений. В связи с этим актуальным является исследование быстрых первичных фото процессов с участием дихалькогенолатных комплексов.

В докладе будут представлены результаты исследования механизма фотохимической трансформации комплекса Ni(Se₂PPh₂)₂ в CCl₄. Показано, что его фотоактивность проявляется в присутствии галогенуглеводородов, являющихся хорошими акцепторами электрона. Установлена зависимость квантового выхода фотолиза комплекса от концентрации CCl₄ в CH₃CN, а также длины волны возбуждающего света. Методом стационарного, лазерного импульсного фотолиза и ЭПР изучен механизм последовательных фотоиндуцированных процессов. В результате переноса электрона с возбужденного комплекса Ni(Se₂PPh₂)₂ на молекулу растворителя возникает первичный интермедиат – [ClNi(Se₂PPh₂)(Se₂PPh₂•)]. В течение нескольких микросекунд радикальный комплекс в реакции с исходной молекулой Ni(Se₂PPh₂)₂ образует долгоживущий димер. Исчезновение этого интермедиата в миллисекундном временном диапазоне обуславливает возникновение конечных продуктов фотохимической трансформации комплекса Ni(Se₂PPh₂)₂ – диселенида (Se₂PPh₂)₂ и малорастворимого в CCl₄ хлорида никеля (II).



Стационарный фотолиз комплекса Ni(Se₂PPh₂)₂ в замороженной матрице (раствор полистирола в CCl₄) при 77К

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 20-03-00708 и 20-33-90193).

1. Kolomeets A.V., et al. Photochemical processes for dithiocarbamate metal complexes. Photochemistry of NiII(n-Bu₂NCS₂)₂ complex in CCl₄ // JPPA: Chem. 2011., V. 220., P. 164–172.

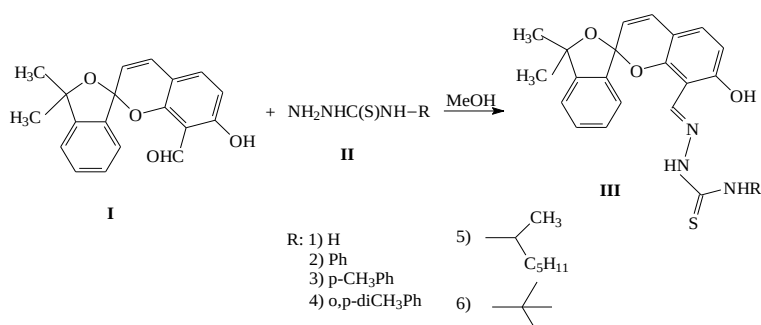
**ТИОСЕМИКАРБАЗОНЫ – ПРОИЗВОДНЫЕ 4-ЗАМЕЩЕННЫХ
ТИОСЕМИКАРБАЗИДОВ и 7-ГИДРОКСИ-3',3'-ДИМЕТИЛ-3''Н-
СПИРО[ХРОМЕН-2,1'-ИЗОБЕНЗОФУРАН]-8-КАРБАЛЬДЕГИДА**

С.Т. Нгуен, А.О. Буланов, И.Н. Щербаков, В.А. Казачкова
Южный федеральный университет, г. Ростов-на-Дону, Россия
bob_1999@mail.ru

Важной частью исследований биологических и химических процессов является изучение обратимых химических перегруппировок, происходящих в разных условиях. В этой связи можно особо выделить фотохромные превращения, как процессы обратимой трансформации молекулы между двумя формами с различными физико-химическими свойствами. Спиропираны, как органические фотохромные системы отличаются широкими возможностями, варьирования их спектральных и фотохимических характеристик, а производные на основе спиропиранов способны проявлять биологическую активность. Кроме того, направленный синтез новых производных спиропиранов, также позволяет в дальнейшем получать комплексные соединения на их основе, содержащие при этом химически связанные, взаимовлияющие фрагменты, что может значительно усиливать биологические свойства.

В качестве производных спиропирана оксаинданового ряда были выбраны тиосемикарбазоны, как молекулы, потенциально обладающие противоопухолевой и антиоксидантной активностью способные также координировать ионы металлов.

Нами были получены новые производные 3,3-диметил-7-гидрокси-8-формил-[2Н-1-бензопиран-2,1-[2] оксаиндана], на основе тиосемикарбазида, а также его 4-замещенных производных.



Строение полученных соединений подтверждены данными ЯМР-, ИК-, УФ-спектроскопии, а также методами квантово-химического моделирования. Согласно данным ¹H ЯМР-спектроскопии, все новые производные существуют в растворе в циклической форме.

Были проведены квантово-химические расчеты с целью моделирования электронного и пространственного строения новых производных спиропирана, в том числе их электронных спектров.

Исследование биологической активности соединения **III** (1) показали наличие антиоксидантной активности (система DPPH), антибактериальные свойства (*Staphylococcus aureus*, *Salmonella enterica*) и противораковую активность (LU1, HepG2, MCF7). Ожидается усиление биологической активности всех молекул типа **III** в результате комплексообразования.

Работа выполнена при финансовой поддержке Южного федерального университета (грант РФФИ № 21-53-54007 Вьет_a).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КВАНТОВОГО ВЫХОДА ГИДРОКСИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ ПРИ ФОТОЛИЗЕ ОКСАЛАТА ЖЕЛЕЗА

М.В. Новиков^{1,2}, Ю.Е. Тютерева^{1,2}, О.А. Снытникова^{2,3}, И.П. Поздняков^{1,2}

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

²Новосибирский государственный университет, г. Новосибирск, Россия

³Международный томографический центр СО РАН, г. Новосибирск, Россия
suzugamori.ren.san@gmail.com

Фотохимия карбоксилатных комплексов Fe(III) активно изучается в связи с перспективами ее использования для очистки сточных и питьевых вод от разного рода загрязнителей. Данные комплексы обладают способностью к генерации гидроксильного радикала $\bullet\text{OH}$ в результате действия УФ-излучения. В свою очередь, эта частица высоко реакционноспособна и способна взаимодействовать практически с любыми органическими веществами, окисляя их. Другое важное качество карбоксилатных комплексов железа – их возможность частично регенерировать в результате фотохимических процессов, что приводит к большей ресурсной емкости при использовании данного класса соединений.

В данной работе предложен подход к определению эффективности генерации гидроксильного радикала при фотолизе оксалата железа(III), являющегося самым популярным из исследуемых карбоксилатных комплексов. Подход заключается в использовании бензола как селективной ловушки для образующихся гидроксильных радикалов, а также комплекса $[\text{FeOH}]^{2+}$ как эталонной системы генерации этих радикалов [1]. Предложенная методика позволяет с хорошей точностью определять изменения квантового выхода гидроксильного радикала в результате фотолиза в разных экспериментальных условиях.

В данной работе, используя методы оптической спектроскопии, стационарного фотолиза и ВЭЖХ, были получены следующие основные результаты:

1. Оптимизирована методика определения квантовых выходов гидроксильного радикала (ϕ_{OH}) для фотохимических систем, использующих карбоксилатные комплексы Fe(III);
2. Показано, что величина ϕ_{OH} при фотолизе оксалата Fe(III) в оптимальных условиях составляет примерно 25%;
3. Определена зависимость ϕ_{OH} от основных параметров системы: pH среды, длины волны возбуждения, концентраций ионов железа и оксалата;
4. Подобраны оптимальные по эффективности условия генерации гидроксильного радикала при фотолизе оксалата железа(III).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (№ 21-43-00004).

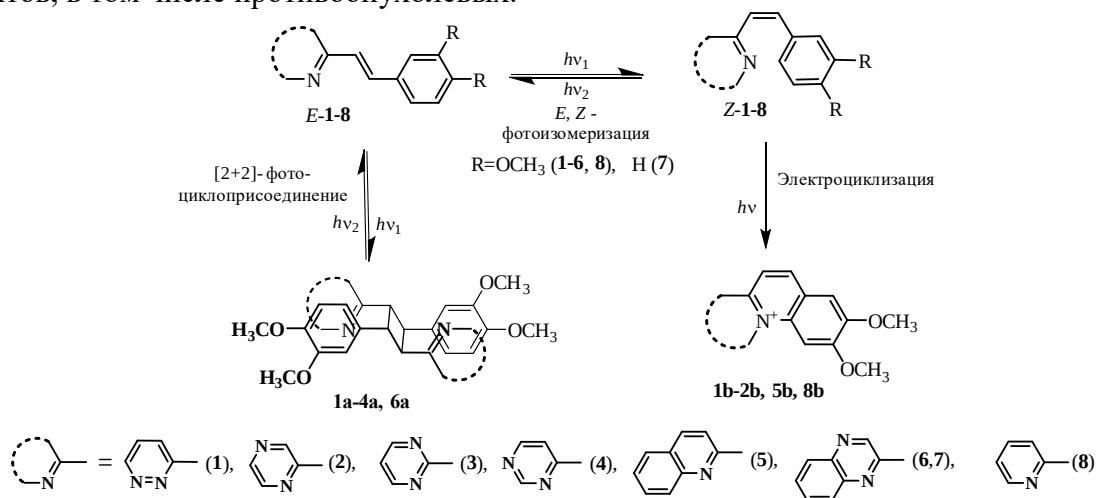
1. Tyutereva Y.E., Novikov M.V., Snytnikova O.A., Pozdnyakov I.P. How to measure quantum yield of hydroxyl radical during photolysis of natural Fe(III) carboxylates? // Chemosphere. 2022., V. 298., P. 134237.

**ВЫСОКО РЕГИОСЕЛЕКТИВНАЯ И СТЕРЕОСЕЛЕКТИВНАЯ
ФОТОДИМЕРИЗАЦИЯ *орто*-СТИРИЛЗАМЕЩЕННЫХ N-ГЕТЕРООЦИКЛОВ**

**А.Э. Сайфутярова, Е.Н. Гулакова, В.А. Карноухова, А.В. Вологжанина,
Ю.В. Федоров, О.А. Федорова**

*Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, г. Москва, Россия
alina@ineos.ac.ru*

Известно, что в зависимости от условий проведения фотореакции и типа субстрата, при облучении стильбеноподобных соединений в растворе возможно протекание обратимой *E-Z*-изомеризации, внутримолекулярной циклизации и [2+2]-фотодимеризации с получением производных циклобутана (см. схему). Интерес к азагетероциклическим аналогам стильбена и продуктам их фотопревращений связан с их биологической активностью и применением в медицине в качестве различных агентов, в том числе противоопухолевых.



Фотохимические трансформации стирилгетероциклов

В данной работе были изучены фототрансформации синтезированных стирилгетероциклов и возможность направлять фотореакцию по заданному, приоритетному, регио- и стереоселективному пути. С этой целью было изучено влияние на протекание фотохимической трансформации следующих факторов: а) структура стирилгетероцикла, б) растворитель, в) концентрация стирилгетероцикла в облучаемом растворе и г) источник облучения.

В ходе исследования были выявлены условия (растворитель, структура и концентрация субстрата), приводящие к регио- и стереоселективному образованию гетарилзамещенных циклобутановых производных.

Также показано, что даже в твердом состоянии основным фотоиндуцированным процессом является фотоциклоприсоединение с селективным образованием единственного изомера циклобутана.

Таким образом, проиллюстрировали новый подход в синтетической органической фотохимии для управления направлением фототрансформаций, ведущих к получению необходимого фотопродукта.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 19-73-20187).

СИСТЕМА ГИДРОКСОКОМПЛЕКС ЖЕЛЕЗА(III) - МЕТИЛВИОЛОГЕН КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЙ ИНСТРУМЕНТ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНСТАНТ СКОРОСТИ РЕАКЦИИ ГИДРОКСИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ С ЗАГРЯЗНИТЕЛЯМИ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

**Ю.Е. Тютерева^{1,2}, В.П. Гривин^{1,2}, Дж. Ксю³,
Ф. Ву³, В.Ф. Плюснин^{1,2}, И.П. Поздняков^{1,2}**

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

²Новосибирский государственный университет, г. Новосибирск, Россия

³Уханьский университет, г. Ухань, Китай
i.tiutereva@g.nsu.ru

Реакционная способность окислительных радикалов по отношению к целевым загрязнителям – один из важнейших параметров для успешного применения процессов глубокого окисления (AOPs). Гидроксильный радикал ($\cdot\text{OH}$) является самым сильным ($E^\circ = 2,80$ В) окислителем из всех активных форм кислорода (АФК), имеет огромное экологическое значение и играет важную роль в AOPs. Поскольку полоса поглощения радикала $\cdot\text{OH}$ находится в глубоком ультрафиолетовом диапазоне, прямое наблюдение за его реакциями с целевыми загрязнителями затруднено.

Одним из способов определения константы скорости реакции гидроксильных радикалов является метод с временным разрешением (лазерный импульсный фотолиз), который позволяет проводить прямую оптическую регистрацию реакции радикала $\cdot\text{OH}$ с целевым соединением. Но для использования этого метода необходима фотохимическая система с высоким квантовым выходом образования гидроксильного радикала, а аддукт $\cdot\text{OH}$ с молекулой загрязнителя должен иметь сильное поглощение в доступном для регистрации диапазоне, которое не перекрывается поглощениями исходных веществ.

В данной работе предлагается подход, позволяющий нивелировать эти недостатки путем добавления ловушки гидроксильного радикала, которая не поглощает на длине волны возбуждения, легко реагирует с гидроксильным радикалом и образует аддукт с хорошим поглощением в удобном оптическом диапазоне. Для этого использовалась система с гидроксокомплексом Fe(III) в качестве распространённого фотолитического источника гидроксильного радикала и дикатионом метилвиологена в качестве селективной ловушки для $\cdot\text{OH}$ радикала.

Применимость данного подхода была проверена на широком спектре устойчивых органических гербицидов. Показано, что можно определять константы скорости реакций $\cdot\text{OH}$ радикала с целевыми соединениями с точностью на уровне 10-15%. Полученные результаты продемонстрировали хорошее согласие с литературными данными. Обсуждаются основные преимущества и недостатки нового подхода по сравнению с существующими стационарными методами и методами с временным разрешением [1].

Работа выполнена при финансовой поддержке - Российский научный фонд (№ проекта 21-43-00004).

1. Tyutereva Yu.E., Grivin V.P., Xu J., Wu F., Plyusnin V.F., Pozdnyakov I.P. Iron(III) hydroxocomplex - methyl viologen dication system as a prospective tool for determination of hydroxyl radical reaction rate constants with environmental pollutants // Environ. Sci. Poll. Res. 2021., V. 47., P. 67891–67897.

ИЗУЧЕНИЕ ФОТОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ГАЛОГЕН-ЗАМЕЩЕННЫХ СУБФТАЛОЦИАНИНОВ БОРА

А.С. Агранат,¹ М.А. Градова,² Т.В. Дубинина¹

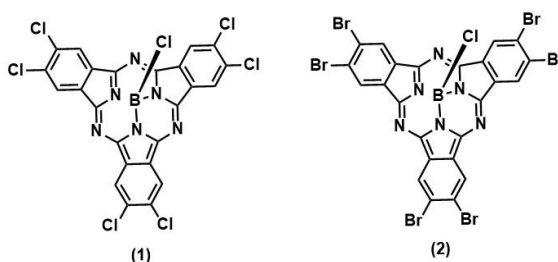
¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, г. Москва, Россия

²ФИЦ химической физики им. Н.Н. Семёнова РАН, г. Москва, Россия

alina.agranat@gmail.com

Фотодинамическая терапия (ФДТ) является активно развивающимся направлением в лечении онкологических заболеваний. В основе метода лежит выработка активных форм кислорода под воздействием света веществами-фотосенсибилизаторами. Перспективными агентами для ФДТ являются субфталоцианины бора.

Проведено исследование фотохимических свойств хлор- и бромзамещенных субфталоцианинов бора **1** и **2** (см. рисунок).



Целевые соединения обладают интенсивным поглощением в видимой области (573–577 нм и слабой флуоресценцией ($\Phi_f \sim 1-2\%$)).

Определение квантовых выходов генерации синглетного кислорода производили с использованием химической «ловушки» - 1,3-дифенилизобензофурана. Определены константы скорости деградации «ловушки» при взаимодействии с синглетным кислородом, выделяющимся в присутствии исследуемых фотосенсибилизаторов (таблица 1) при облучении видимым светом с $\lambda > 500$ нм. Исходя из значений констант скорости, определялись выходы генерации синглетного кислорода по отношению к известному стандарту, в качестве которого был использован фотосенсибилизатор Бенгальский розовый, проходящий вторую стадию клинических испытаний.

Таблица

Оптические и фотохимические характеристики исследуемых субфталоцианинов (в качестве растворителя использован ДМФА)

Соединение	$\lambda_{\max}$, нм	Φ_A	k скорости деградации ловушки, с ⁻¹
^{Cl6} SubPcBCl (1)	573	0,34	0,0522
^{Br6} SubPcBCl (2)	577	0,36	0,0415

Показано, что за счет эффекта тяжелого атома при переходе от соединения **1** к соединению **2** происходит незначительное увеличение выхода генерации синглетного кислорода. Также интересно отметить, что для квантовых выходов флуоресценции наблюдается обратная зависимость от природы периферических атомов галогенов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 21-33-70004 мол_а_мос.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НОВЫХ АЗОМЕТИНОВ НА ОСНОВЕ ГЕТАРИЛ-ПРОИЗВОДНЫХ ГИДРОКСИБЕНЗАЛЬДЕГИДОВ И ИХ МЕДНЫХ КОМПЛЕКСОВ

*М.С. Галкина, А.А. Колодина, Е.В. Ветрова, Е.В. Соловьева,
Н.А. Волошин, А.В. Метелица*

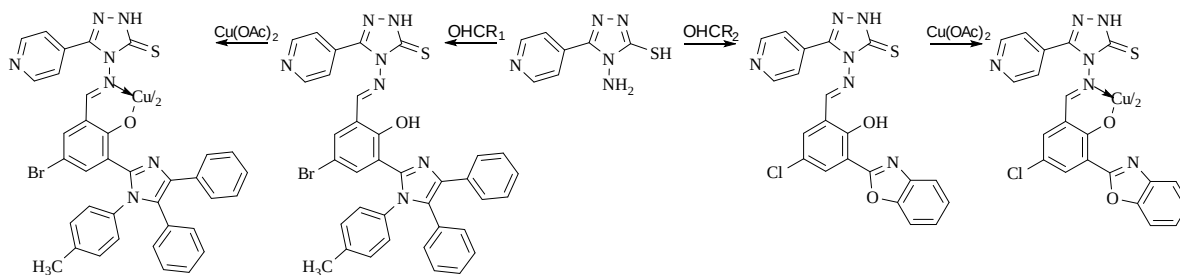
*НИИ физической и органической химии Южного федерального университета,
г. Ростов-на-Дону, Россия
galkina@sfedu.ru*

В настоящее время активно исследуются соединения с фотохромными свойствами, которые открывают возможность использования их в качестве фотоуправляемых сенсоров ионов и молекул [1].

Нами были получены уникальные органические лиганды **1a**, **b** на основе трифенилимидазольного и бензоксазольного производных *o*-гидроксibenзальдегидов, обладающие разнообразием спектрально-кинетических характеристик. Так, (*E*)-4-бromo-2-(4,5-дифенил-1-(*n*-толил)-1*H*-имидазол-2-ил)-6-(((3-меркапто-5-пиридин-4-ил)-4*H*-1,2,4-триазол-4-ил)имино)метил)фенол (**1a**) и (*E*)-2-(бензо[*d*]оксазол-2-ил)-4-хлоро-6-(((3-меркапто-5-(пиридин-4-ил)-4*H*-1,2,4-триазол-4-ил)-имино)метил)фенол (**1b**) были синтезированы с хорошими выходами путем конденсации с производными гидроксibenзальдегидами в ледяной уксусной кислоте.

Исследуемые лиганды обладают сильными комплексообразующими свойствами, что позволило получить на их основе ранее неизученные медные комплексы **2a**, **b**.

Структуры полученных соединений были подтверждены методами ^1H и ^{13}C ЯМР-, ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии. Были исследованы фотолюминесцентные свойства полученных соединений.



Работа выполнена при поддержке Проекта ЮФУ «Аспирант–научный руководитель» в рамках Программы стратегического академического лидерства ЮФУ «Металлокомплексы азометинных лигандных систем на основе производных аминмеркаптоазолов: синтез, структура, физико-химические свойства и биологическая активность» (№ ИП-212-21-18), а также ЦКП ЮФУ «Молекулярная спектроскопия».

1. Sahoo P.R., Prakash K., Kumar S., Light controlled receptors for heavy metal ions // Coord. Chem. Rev. 2018., V. 357., P. 18–49.

**НОВЫЙ ПОДХОД К ОПРЕДЕЛЕНИЮ КВАНТОВЫХ ВЫХОДОВ
ГИДРОКСИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ В ФОТОСИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ
КОМПЛЕКСОВ ЖЕЛЕЗА С ПРОСТЫМИ КАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ**

О.А. Снытникова^{1,2}, И.П. Поздняков^{2,3}, Ю.Е. Тютерева^{2,3}, В.Ф. Плюснин^{2,3}

¹Международный томографический центр СО РАН, г. Новосибирск, Россия

²Новосибирский государственный университет, г. Новосибирск, Россия

³Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН,

г. Новосибирск, Россия

snytnikova_olga@tomo.nsc.ru

Фотохимия комплексов Fe(III) с простыми карбоновыми кислотами интенсивно исследуется в последние два десятилетия, так как они считаются одними из перспективных систем для фотодеградаций загрязняющих веществ в так называемых процессах глубокого окисления (advanced oxidation processes, AOPs) [1]. Применение в AOPs связано как с высокими квантовыми выходами фотолиза этих комплексов, так и с эффективной генерацией высокореакционных окислительных $\bullet\text{OH}$ радикалов под действием УФ-излучения [2]. Однако информации об квантовых выходах этих радикалов (ϕ_{OH}) при возбуждении таких систем крайне мало. Это связано с тем, что генерация гидроксильных радикалов происходит не только во время облучения исследуемой системы, но и в темновых процессах Фентоновского типа. В тоже время, величины ϕ_{OH} являются важнейшими параметрами для оценки эффективности применения любой фотосистемы в AOPs. В данной работе представлен новый подход к определению значений ϕ_{OH} при УФ-фотолизе некоторых природных карбоксилатных комплексов Fe(III).

Подход основан на сочетании методов стационарного фотолиза и ВЭЖХ с использованием гидроксокомплекса $[\text{FeOH}]^{2+}$ в качестве системы сравнения с хорошо известным значением ϕ_{OH} и бензола в качестве селективной ловушки $\bullet\text{OH}$ радикалов [3]. Впервые были определены значения ϕ_{OH} для целого ряда комплексов Fe(III) с природными лигандами – щавелевой, лимонной, молочной, винной, пировиноградной, гликолевой и глиоксалевого кислотами. Показано, что для корректного определения величины ϕ_{OH} требуется принимать учет время протекания темновых процессов, в которых происходит дополнительная генерация гидроксильных радикалов. Установлена взаимосвязь эффективности генерации гидроксильного радикала со структурой исходного лиганда и величиной квантового выхода фотолиза исходного комплекса. Полученные данные важны для понимания фундаментальной фотохимии координационных соединений железа с полидентантными карбоновыми кислотами и могут послужить основой использования комплексов Fe(III) с природными лигандами в процессах фотохимической очистки воды.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (№ 21-43-00004).

1. Ameta S.C., Ameta R. Advanced oxidation processes for waste water treatment Chapter 1 - Introduction. Academic Press. 2018., P. 1–12.

2. Wu F., Deng N. Photochemistry of hydrolytic iron (III) species and photoinduced degradation of organic compounds. A minireview // Chemosphere. 2000., V. 41., № 8., P. 1137–1147.

3. Tyutereva Yu.E., Novikov M.V., Snytnikova O.A., Pozdnyakov I.P. How to measure quantum yield of hydroxyl radical during photolysis of natural Fe(III) carboxylates? // Chemosphere. 2022., V. 298., 134237.

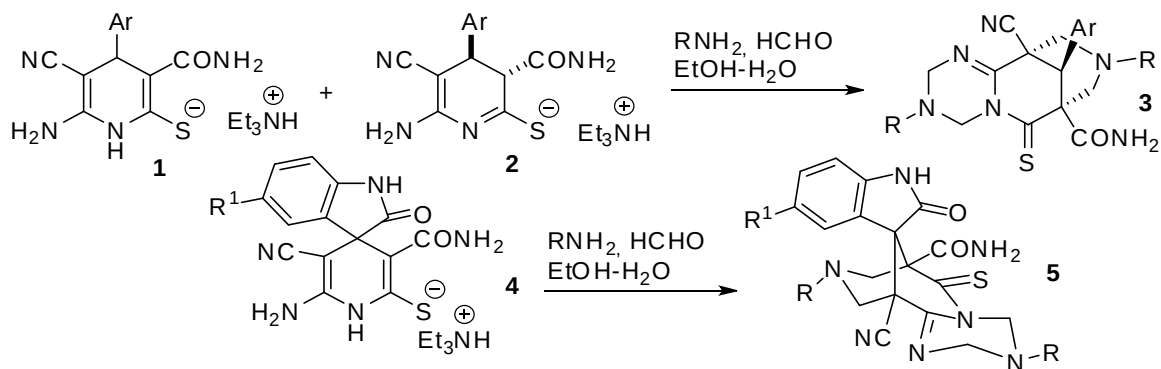
ПОЛУЧЕНИЕ НОВЫХ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ РЯДА 3,7-ДИАЗАБИЦИКЛО[3.3.1]НОНАНА В УСЛОВИЯХ РЕАКЦИИ МАННИХА

Н.Т. Джассим Аль-Гариб, В.В. Доценко

Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия

victor_dotsenko_@mail.ru

Монотиомалондиамид [1, 2] является метиленактивным соединением с пока еще недостаточно изученным потенциалом. Ранее [3] нами было показано, что на основе N-замещенных монотиомалонамидов возможно получение соединений ряда биспидина, которые, как известно, представляют собой перспективные комплексообразующие агенты и перспективные молекулы для фармакологических целей [4, 5]. Установлено, что смесь тиолатов **1** и **2**, полученных из монотиомалонамида, малононитрила и ароматических альдегидов в присутствии триэтиламина, вступает в реакцию Манниха с образованием соединений **3** с умеренными (до 60%) выходами. Аналогично реагирует другое производное монотиомалонамида, тиолат **4**. В реакцию вступают ароматические и алифатические амины, однако пространственно-затрудненные соединения не реагируют или дают низкие выходы продуктов. Строение продуктов **3** и **5** подтверждено данными спектрального анализа (ИК-, ЯМР-спектроскопия).



1. Schaper W. Heterocyclen-Synthesen mit Monothiomalonsäure-Amiden: Synthese von 3-Oxo-2,3-dihydroisothiazolo[5,4-b] pyridinen und 3-Oxo-2,3-dihydroisothiazolo[5,4-d]pyrimidinen // Synthesis. 1985., № 9., P. 861–867.

2. Sasse K. 1-Substituierte 1,6-Dihydro-4-mercapto-6-pyrimidinone und 1,2,3,6-Tetrahydro-4-(methylthio)-2,6-pyrimidindione // Justus Liebigs Annalen der Chemie. 1976., V. 1976., №. 4., P. 768–780.

3. Dotsenko V.V., Krivokolysko S.G., Litvinov V.P. The Mannich reaction in the synthesis of N, S-containing heterocycles 12. First example of aminomethylation involving 2-thioxonicotinamide derivative: synthesis of 3,5,7,11-tetraazatricyclo[7.3.1.0^{2,7}]tridec-2-ene-9-carboxamides // Russian Chemical Bulletin. 2012., V. 61., № 1., P. 136–140.

4. Tomassoli I., Gündisch D. Bispidine as a privileged scaffold // Current topics in medicinal chemistry. 2016., V. 16., №. 11., P. 1314–1342.

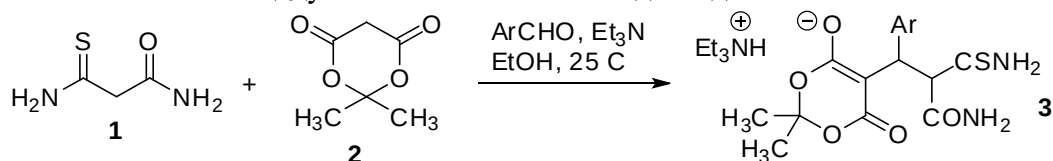
5. Nonat A.M. et al. 2,4-Substituted bispidines as rigid hosts for versatile applications: from κ -opioid receptor to metal coordination // Dalton Transactions. 2019., V. 48., № 44., P. 16476–16492.

СИНТЕЗ НОВЫХ ПОЛИДЕНТАТНЫХ ЛИГАНДОВ НА ОСНОВЕ МОНОТИОМАЛОНАМИДА

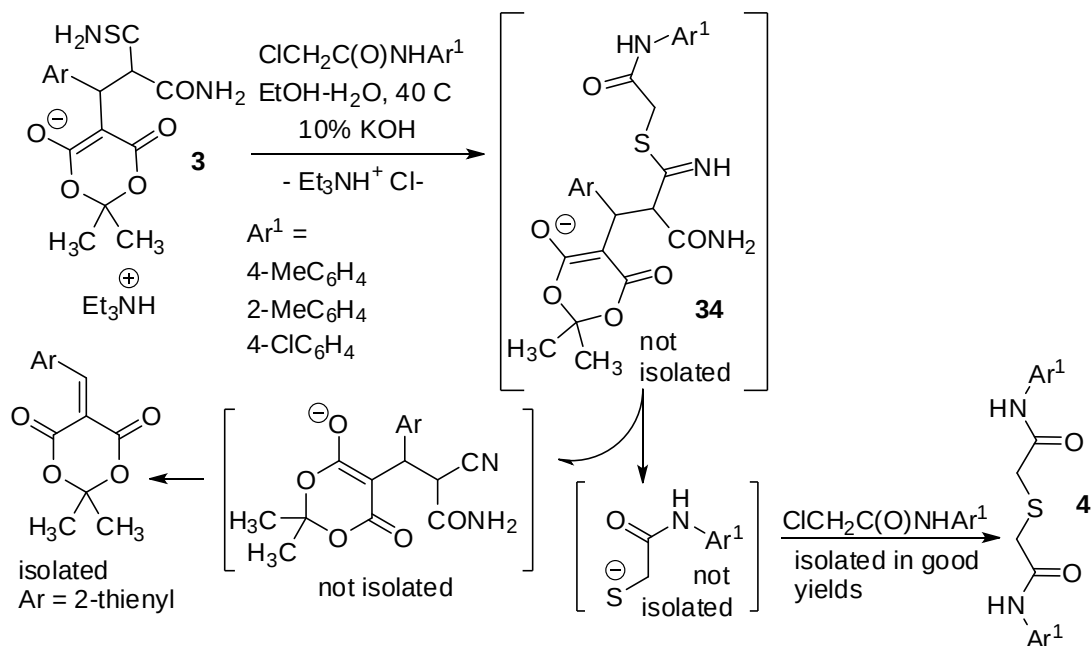
Н.Т. Джассим Аль-Гариб, В.В. Доценко

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

Производные монотиомалондиамида [1, 2] представляют интерес как перспективные комплексообразователи, имеющие в структуре как «мягкие» (S), так и «жесткие» (O, N) координационные центры. Нами было установлено, что монотиомалондиамид **1** вступает в реакцию с кислотой Мельдрума **2** и ароматическими альдегидами в присутствии триэтиламина при 25 °С с образованием ранее не описанных стабильных аддуктов Михаэля **3** с выходами до 85%.



Строение продуктов **3** было доказано с привлечением комплекса спектральных методов, включая данные двумерной ЯМР-спектроскопии. Аддукты **3** существуют в виде смеси *цис*- и *транс*-диастереомеров в различных соотношениях. Изучены некоторые реакции аддуктов **3**. Установлено, что конечными продуктами алкилирования соединений **3** хлорацетамидами являются симметричные сульфиды **5**, представляющие интерес как исходные соединения для получения супрамолекулярных систем.



1. Schaper W. Heterocyclen-Synthesen mit Monothiomalonsäure-Amiden: Synthese von 3-Oxo-2,3-dihydroisothiazolo[5,4-b] pyridinen und 3-Oxo-2,3-dihydroisothiazolo[5,4-d]pyrimidinen // Synthesis. 1985., № 9., P. 861–867.

2. Sasse K. 1-Substituierte 1,6-Dihydro-4-mercapto-6-pyrimidinone und 1,2,3,6-Tetrahydro-4-(methylthio)-2,6-pyrimidindione // Justus Liebigs Annalen der Chemie. 1976., V. 1976., №. 4., P. 768–780.

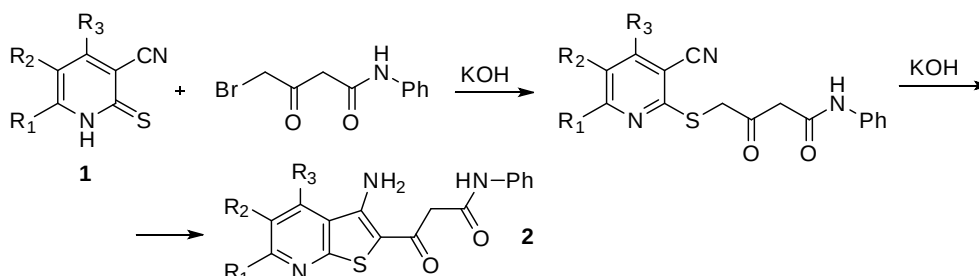
СИНТЕЗ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ТИЕНО[2,3-*b*]ПИРИДИНА НА ОСНОВЕ γ -БРОМАЦЕТОАЦЕТАНИЛИДА

А.А. Амирханян, А.В. Беспалов, В.В. Доценко

Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия

amirkhanyan-artem@bk.ru

Химия тиено[2,3-*b*]пиридина, а также производных на его основе, начала стремительно развиваться в XX веке. Получению и исследованию реакционной способности данных соединений посвящено огромное количество работ. Подобный интерес к соединениям данного ряда прежде всего связан с их значительным биологическим потенциалом. Одним из наиболее распространенных способов получения производных тиено[2,3-*b*]пиридина является циклизация по Торпу-Циглеру [1–5]. Целью данной работы было получение новых производных тиено[2,3-*b*]пиридина на основе γ -бромацетоацетанилида. Соединения, подобные **2**, благодаря наличию енолизируемой 1,3-дикарбонильной системы, представляют интерес как комплексообразующие агенты [4].



Алкилирование пиридинтионов **1** γ -бромацетоацетанилидом приводит к образованию новых производных тиено[2,3-*b*]пиридина **2**. Структуры полученных соединений были подтверждены с помощью ИК- и ЯМР-спектроскопии. Также для анализа полученных соединений использовались квантово-химические методы.

Подобные соединения могут потенциально проявлять комплексообразующими свойствами, благодаря наличию в молекуле нескольких координационных центров.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Краснодарского края в рамках научного проекта № 19-43-230007 «Тиено[2,3-*b*]пиридины: разработка новых методов синтеза и получение новых антидотов гербицидов и регуляторов роста растений».

1. Buryi D.S. et al. // Russian Journal of General Chemistry. 2019., V. 89., № 8., P. 1575–1585.
2. Litvinov V.P. et al. Advances in the chemistry of 3-cyanopyridin-2(1H)-ones, -thiones, and -selenones // Sulfur Reports. 1992., V. 13., № 1., P. 1–142.
3. Litvinov V.P., Dotsenko V.V., Krivokolysko S.G. The chemistry of thienopyridines // Advances in heterocyclic chemistry. 2007., V. 93., P. 117–178.
4. Litvinov V.P., Dotsenko V.V., Krivokolysko S.G. Thienopyridines: synthesis, properties, and biological activity // Russian chemical bulletin. 2005., V. 54., №. 4., P. 864–904.
5. Dotsenko V.V. et al. Recent advances in the chemistry of thieno[2,3-*b*]pyridines. 1. Methods of synthesis of thieno[2,3-*b*]pyridines // Russian Chemical Bulletin. 2020., V. 69., №. 10., P. 1829–1858.

ФОТОСТАБИЛЬНОСТЬ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СВОЙСТВ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$

И.Г. Гревцева, Т.С. Кондратенко, В.Н. Дерепко, Н.Е. Егоров
Воронежский государственный университет, г. Воронеж, Россия
grevtseva_ig@inbox.ru

В настоящее время научный и практический интерес представляет решение задачи управления люминесцентными свойствами квантовых точек (КТ) за счет формирования на их интерфейсах оболочки из широкозонных полупроводников (структуры ядро/оболочка) [1–4]. Несмотря на увеличение квантового выхода люминесценции при формировании гидрофильных структур ядро/оболочка, длительное воздействие возбуждающего излучения приводит к фотодеградации их люминесцентных свойств [3, 4]. При этом причины и механизмы процессов, лежащих в основе фотодеградации люминесцентных свойств наноструктур ядро/оболочка, как правило, подробно не обсуждаются. Таким образом, актуальным остается вопрос о влиянии формирования оболочек и их толщины на фотостабильность люминесценции КТ, а также выявления основных причин ее фотодеградации.

В данной работе представлены результаты исследования фотостабильности люминесценции КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$ в зависимости от структуры формируемой оболочки SiO_2 .

Анализ ИК-спектров поглощения исследуемых образцов показал, что формирование оболочки SiO_2 на интерфейсе КТ Ag_2S осуществляется за счет процесса замены пассивирующего лиганда («*legandexchange*») (тиогликолевая кислота (TGA), L-цистеин (L-Cys)) на кремнеземный лиганд (3-меркаптопропил-триметоксисилан (MPTMS)). Установлено, что в случае взаимодействия пассивирующего лиганда TGA с поверхностью КТ Ag_2S преимущественно тиольной группой формирование ядро/оболочка КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$ осуществляется за счет замены TGA на MPTMS со стороны атомов серы, обеспечивая при этом увеличение квантового выхода люминесценции, его устойчивость к длительному воздействию излучения. В случае связывания молекул лиганда L-Cys с поверхностью КТ Ag_2S одновременно тиольной и аминогруппами установлено формирование фрагментарной оболочки $\text{SiO}_2/\text{L-Cys}$ в результате частичной замены L-Cys на MPTMS, что способствует необратимой фотодеградации люминесценции КТ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{SiO}_2$ в результате фотодеструкции $\text{SiO}_2/\text{L-Cys}$ оболочки.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ № МК-3746.2022.1.2

1. Vasudevan D., Gaddam R.R., Trinchì A., Cole I. // Journal of Alloys and Compounds. 2015., V. 636., P. 395–404.
2. Kim J., Hwang D., Jung H., et al. // J Nanobiotechnol. 2022., V. 20., P. 22.
3. Wegner K.D., Dussert F., Truffier-Boutry D., et. al. Frontiers in Chemistry. 2019., V. 7., P. 466.
4. Ovchinnikov O.V., Perepelitsa A.S., Smirnov M.S., Latyshev A.N., Grevtseva I.G., Goltsman G.N., Vasiliev R.B., Vitukhnovsky A.G. Journal of Luminescence. 2020., V. 220., P. 117008.

СИНТЕЗ 2-АМИНО-8-ОКСО-6-(ХЛОРМЕТИЛ)-4,8-ДИГИДРОПИРАНО[3,2- b]ПИРАНОВ

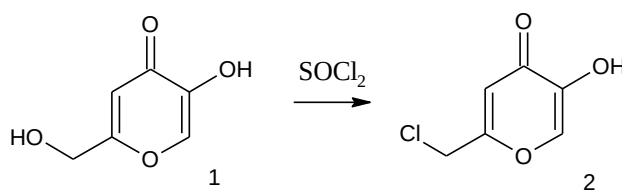
Д.Д. Гузь, В.В. Доценко

*Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия
didiana2@mail.ru*

Получение новых производных с фрагментом койевой кислоты на основе 5-гидрокси-2-хлорметилметил-4Н-пиран-4-она представляется актуальной задачей, данные соединения обладают рядом полезных свойств и используются в различных отраслях промышленности [1–3]. Сама по себе койевая кислота, как и ее производные гамма-пиронового ряда являются хорошими комплексообразователями [4].

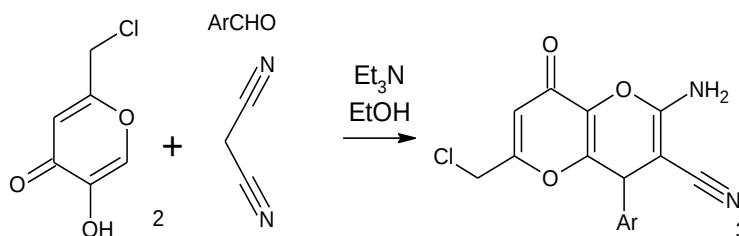
В работе использовалась коммерчески доступная койевая кислота **1** как исходное соединение с последующей трансформацией в хлоркойевую кислоту **2** под действием тионилхлорида при комнатной температуре (см. схему 1).

Схема 1



Хлоркойевая кислота **2** вводилась в реакции с различными альдегидами и малонитрилом в присутствии избытка триэтиламина в ДМФА при комнатной температуре. Продуктами реакции являются 2-амино-8-оксо-6-(хлорметил)-4,8-дигидропирано[3,2-*b*]пираны **3**, ранее не описанные в литературе (см. схему 2):

Схема 2



Соединения охарактеризованы как индивидуальные вещества методом ТСХ, строение подтверждено данными ИК- и ЯМР-спектроскопии.

Работа выполнена при финансовой поддержке Кубанского научного фонда в рамках научного проекта Н-21.1/15 «Высокофункционализированные 4Н-пираны: синтез, свойства и биологическая активность».

1. Mutlu D.A. Synthesis and biological activities of new Mannich bases of chlorokojic acid derivatives // Med. Chem. Res. 2011., V. 20., P. 443–452.

2. Saeedi M., Eslamifar M., Khezri K. Kojic acid applications in cosmetic and pharmaceutical preparations // Biomed. Pharmacotherapy. 2019., V. 110., P. 582–593

3. Mutlu D.A., Karakaya G. Kojic Acid Derivatives // J. Res. Pharm. 2013., № 4., P. 596–607.

4. Kandioller W. et al. Pyrone derivatives and metals: From natural products to metal-based drugs // Journal of Organometallic Chemistry. 2011., Vol. 696., №. 5., P. 999–1010.

СИНТЕЗ НОВЫХ ПОЛИДЕНТАТНЫХ ЛИГАНДОВ НА ОСНОВЕ ДИРОДАНОАЦЕТОНА

В.К. Киндон, А.В. Беспалов, В.В. Доценко

Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия
slavakindop@mail.ru

Основная цель данного исследования состояла в синтезе симметричного дироанопроизводного ацетона, а также изучении его химических свойств.

1,3-Дироаноацетон **1** представляет собой симметричное дироанопроизводное ацетона, впервые описанное в работе [1] (см. рисунок).

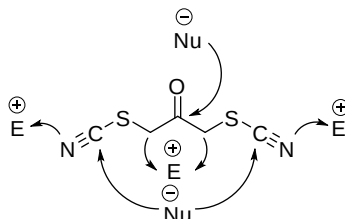
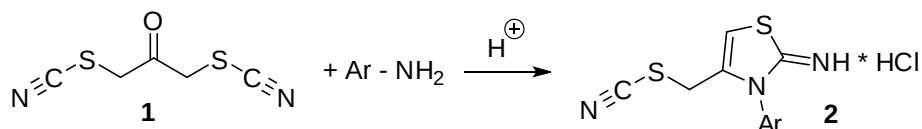


Рис. 1. Реакционные центры 1,3-дироаноацетона

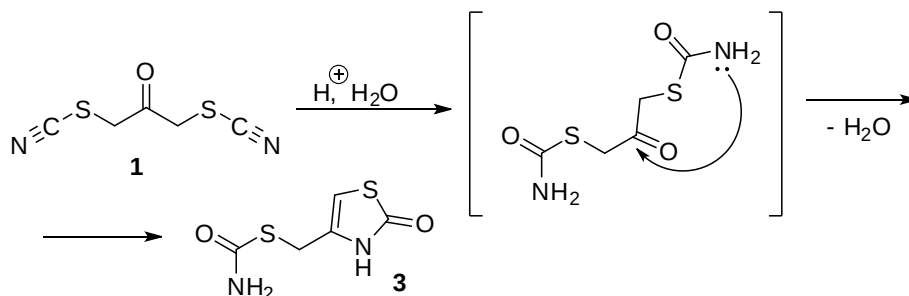
Нами был осуществлен синтез потенциального полидентатного лиганда простого строения – 1,3-дироаноацетона **1**. Дироаноацетон потенциально может обладать хорошими комплексообразующими свойствами, поскольку содержит в своей структуре как «мягкие» (S), так и «жесткие» (O, N) координационные центры, с возможностью хелатирования. Было установлено, что реакция взаимодействия 1,3-дироаноацетона **1** с ароматическими аминами приводит к образованию производных 2-иминотиазолина **2**, при этом в реакции формирования тиазольного ядра участвует карбонильная группа и только одна из роданогрупп (по данным ИК- и ЯМР-спектроскопии).

Схема 1



Кроме того, нами была проведена реакция мягкого гидролиза дироаноацетона **1** в присутствии кислоты в водной среде. Однако в качестве целевого продукта нами было получено ранее не описанное производное 2-оксотиазолина **3** (см. схему 2).

Схема 2



1. Пономарев Ф.Г. Синтез симметричных дироан- и хлорроданацетона // Труды Воронежского гос. ун-та. 1937., Т. 9., № 3., С. 167–171.

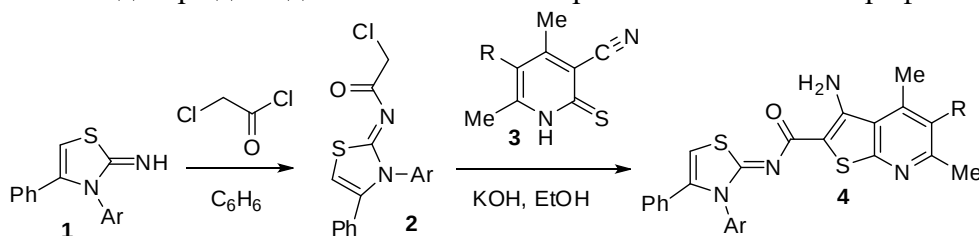
СИНТЕЗ НОВЫХ ПОЛИДЕНТАТНЫХ ЛИГАНДОВ, СОДЕРЖАЩИХ ФРАГМЕНТЫ ТИЕНО[2,3-*b*]ПИРИДИНА И ТИАЗОЛИНА

В.К. Киндон, А.В. Беспалов, В.В. Доценко

*Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия
slavakindop@mail.ru*

В органической химии производные пиридина, а именно тиено[2,3-*b*]пиридины известны широчайшим спектром биологической активности и практически важных свойств. Наличие функциональных групп делает производные тиенопиридина потенциальными комплексообразователями. Нужно сказать, что в литературе имеется небольшое число работ, посвященных реакциям комплексообразования с участием производных тиено[2,3-*b*]пиридина [1–4].

Исходя из иминотиазолинов **1**, нами были получены замещенные хлорацетамиды **2**, которые в мягких условиях реагируют с пиридинтионами **3** с образованием производных тиено[2,3-*b*]пиридина **4**, содержащих в своей структуре как «мягкие» (S), так и «жесткие» (O, N) координационные центры. Строение полученных соединений **4** подтверждено данными ЯМР-спектроскопии и ИК-спектрофотометрии.



Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Краснодарского края в рамках научного проекта № 19-43-230007 «Тиено[2,3-*b*]пиридины: разработка новых методов синтеза и получение новых антидотов гербицидов и регуляторов роста растений»

1. Litvinov V.P. et al. Advances in the chemistry of 3-cyanopyridin-2(1H)-ones, -thiones, and -selenones // Sulfur Reports. 1992., V. 13., №. 1., P. 1–142.
2. Litvinov V.P., Dotsenko V.V., Krivokolysko S.G. Thienopyridines: synthesis, properties, and biological activity // Russian chemical bulletin. 2005., V. 54., №. 4., P. 864–904.
3. Litvinov V.P., Dotsenko V.V., Krivokolysko S.G. The chemistry of thienopyridines // Advances in heterocyclic chemistry. 2007., V. 93., P. 117-178.
4. Dotsenko V.V. et al. Recent advances in the chemistry of thieno[2,3-*b*]pyridines. 1. Methods of synthesis of thieno[2,3-*b*]pyridines // Russian Chemical Bulletin. 2020., V. 69., № 10., P. 1829–1858.

ПОЛУЧЕНИЕ НОВЫХ 2-ОКСОПИРАН-3-КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

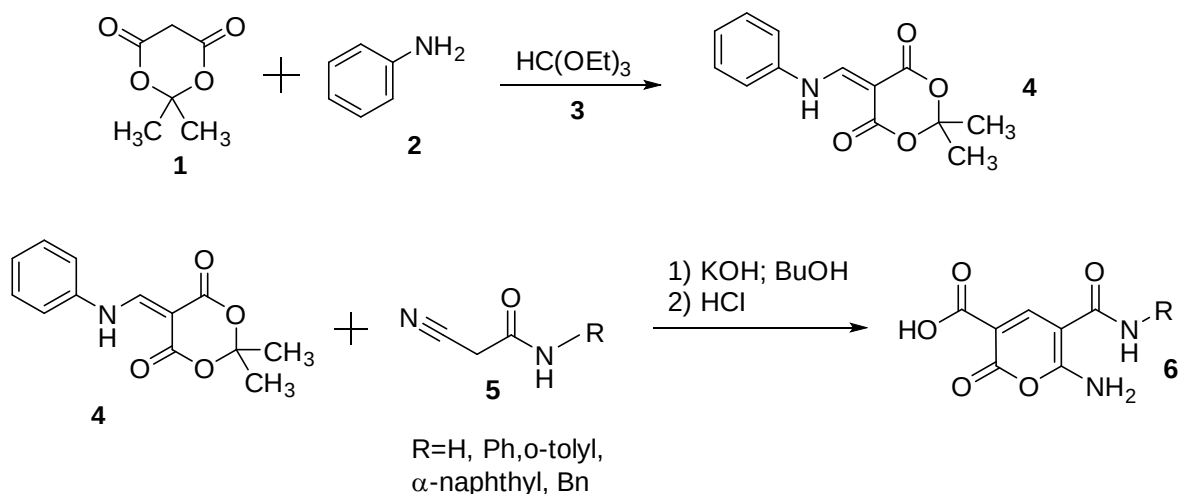
А.А. Русских, В.В. Доценко

Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия

alena.russkih.19988@gmail.com

Комплексные соединения с карбоновыми кислотами (гетероциклического ряда, либо имеющими донорные заместители) представляют интерес как перспективные люминофоры [1]. В настоящей работе предлагается синтез новых производных 2-оксопиран-3-карбоновой кислоты, которые могут быть использованы для получения новых координационных соединений редкоземельных элементов, а также как перспективные фармацевтические препараты.

Взаимодействием кислоты Мельдрума **1** с триэтилортоформиатом **3** и анилином **2** по известной методике [2, 3] получено аминотиленовое производное кислоты Мельдрума **4**. Реакцией последнего с серией цианоацетамидов **5** был получен ряд замещенных 2-оксопиран-3-карбоновых кислот **6** (см. схему), ранее не описанных в литературе. Строение продуктов подтверждено комплексом спектральных методов (ИК, ЯМР, 2D ЯМР).



Работа выполнена при финансовой поддержке Кубанского научного фонда в рамках научного проекта Н-21.1/15 «Высокофункционализированные 4Н-пираны: синтез, свойства и биологическая активность».

1. Kolechko D.V., Kolokolov F.A., Oflidi A.I., Pikula A.A., Panyushkin V.T., Mikhailov I.E., Dushenko G.A. Novel luminescent lanthanides complexes with 1,10-phenanthroline-2,9-dicarboxylic acid // Doklady Chem. 2011., V. 441., № 2., P. 374–378.

2. Wolfbeis O.S. β,β-Diacyl-enamine und -enole, 9: Zur Darstellung von Aminomethylanderivaten offenkettiger CH₂-acider Verbindungen // Chemische Berichte. 1981., V. 114., №. 11., P. 3471–3484.

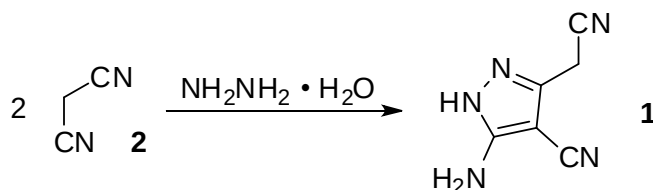
3. Uray G., Wolfbeis O.S., Junek H. β,β-Diacyl-enamine und -enole: IV. Eine ¹H-NMR- und UV-spektroskopische Untersuchung der β,β-Diacyl-Enaminogruppe // Journal of Molecular Structure. 1979., V. 54., P. 77–88.

СИНТЕЗ НОВЫХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ ЛИГАНДОВ НА ОСНОВЕ 5-АМИНО-3-ЦИАНОМЕТИЛ-1Н-ПИРАЗОЛ-4-КАРБОНИТРИЛА

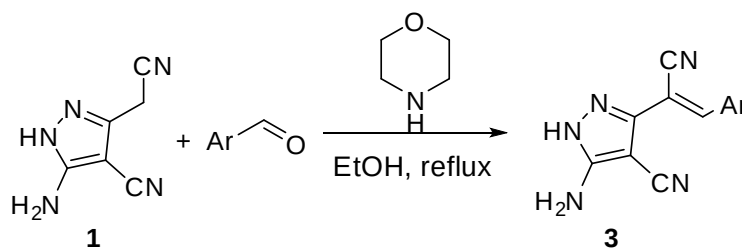
С.Ф. Степанова, В.В. Доценко, А.М. Семенова

*Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия
s.f-step@mail.ru*

Целью нашей работы было получение новых производных 5-амино-3-цианометил-1H-пиразол-4-карбонитрила **1** и изучение их химических свойств. Исходное соединение **1** было получено реакцией малононитрила **2** с гидразин-гидратом [1].



Сам по себе 5-амино-3-цианометил-1H-пиразол-4-карбонитрил **1** обладает несколькими координирующими центрами, что делает эту молекулу и ее производные перспективными комплексообразователями [2, 3]. Нами были изучены реакции конденсации аминопиразола **1** с некоторыми ароматическими альдегидами. Обнаружено, что реакция протекает по активной метиленовой группе, а не по аминогруппе, и ведет к образованию непредельных нитрилов **3**.



Полученные соединения представляют собой перспективные молекулярные платформы для получения комплексных соединений. Строение продуктов было подтверждено данными ИК- и ^1H ЯМР- и ^{13}C ЯМР-спектроскопии. Соединение **1** также было детально охарактеризовано РСА и спектральными методами.

Работа выполнена при финансовой поддержке Кубанского научного фонда в рамках научного проекта Н-21.1/15 «Высокофункционализированные 4H-пираны: синтез, свойства и биологическая активность».

1. Taylor E.C., Hartke K.S. The Reaction of Malononitrile with Hydrazine // Journal of the American Chemical Society. 1959., V. 81., № 10., P. 2452–2455.

2. Trofimenko S. Coordination chemistry of pyrazole-derived ligands // Chemical reviews. 1972., V. 72., № 5., P. 497–509.

3. Доценко В.В., Кривоколыско С.Г., Семенова А.М. Реакции гетероциклизации с участием димера малононитрила (2-аминопропен-1,1,3-трикарбонитрила) // Химия гетероциклических соединений. 2018., Т. 54., № 11., С. 989–1019.

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА НОВЫХ 4Н-ХРОМЕНОВ С ПОВЫШЕННЫМИ ЛИПОФИЛЬНЫМИ СВОЙСТВАМИ

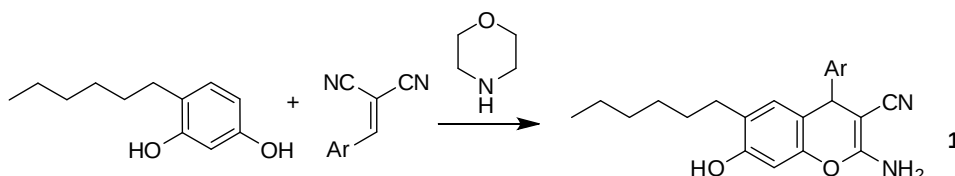
К. В. Халатян, В.В. Доценко, Д.А. Крамарева, Е.Е. Корепанов

Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия

halatyan.karina@yandex.ru

Получение ряда новых 4Н-хроменов обусловлена интересной биологической активностью производных 2-амино-4Н-хромен-3-карбонитрилов: среди 2-амино-4Н-хроменов найдены противомикробные препараты, фунгистатики, а также соединения с антираковой активностью [1, 2]. Стоит отметить, что многие производные 4Н-хромена являются перспективными комплексообразователями.

Новые 2-амино-3-циано-4Н-хромены **1**, содержащие липофильный гексильный заместитель, были получены, исходя из 4-гексилрезорцина по нижеследующей схеме:



В результате были получены 2-амино-4Н-хромен-3-карбонитрилы **1** с выходами 34–81%, их идентификация производилась на основе спектральных данных. Соединения **1** представляют интерес как перспективные комплексообразователи и молекулярные платформы для получения супрамолекулярных структур.

Кроме того, для 2-амино-6-гексил-7-гидрокси-4-(4-хлорфенил)-4Н-хромен-3-карбонитрила ($\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$) были спрогнозированы возможные протеиновые мишени средствами молекулярного докинга. Молекулярный докинг проводили с помощью нового протокола Sagittarius на базе сервера Galaxy Web в режиме Binding compatibility prediction и Re-ranking using docking. Были отобраны 20 наиболее вероятных протеиновых мишеней с минимальными значениями скоринг-функций ΔG_{bind} (ккал/моль). Минимальные значения скоринг-функций ΔG_{bind} -24.85 ккал/моль, -26.38 ккал/моль и -27.21 ккал/моль получены для субдомена А рецептора PPAR- γ , активируемого пероксисомными пролифераторами (PDB ID 3vn2), цепи С альфа-изоформы эстрогенового рецептора (PDB ID 4q50) и цепи А андрогенового рецептора (PDB ID 4okx) соответственно. PPAR- γ – рецепторы клеточного ядра, функционирующие в качестве фактора транскрипции, задействуются в патогенезе некоторых форм рака. Две другие мишени относятся к гормональным рецепторам, которые являются перспективными мишенями для терапии рака молочной железы, рака яичников, рака толстой кишки и рака простаты. Таким образом, полученные соединения перспективны как потенциальные средства для лечения и терапии некоторых онкозаболеваний.

Работа выполнена при финансовой поддержке Кубанского научного фонда в рамках научного проекта Н-21.1/15 «Высокофункционализированные 4Н-пираны: синтез, свойства и биологическая активность»

1. Raj V., Lee J. 2H/4H-Chromenes - A versatile biologically attractive scaffold // *Frontiers in Chemistry*. 2020., V. 8., № 623.

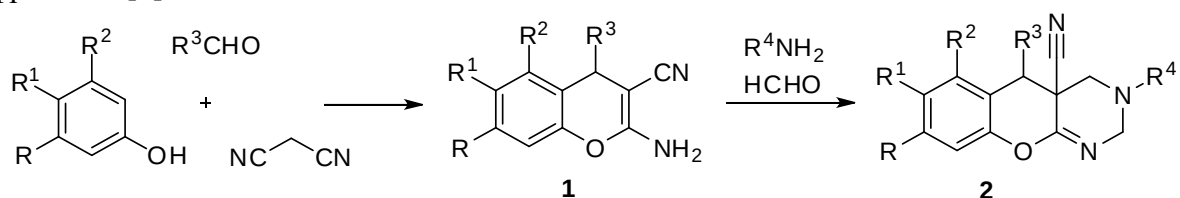
2. Sarbu L.G. et al. Synthetic flavonoids with antimicrobial activity: a review // *Journal of applied microbiology*. 2019., V. 127., №. 5., P. 1282–1290.

СИНТЕЗ И РЕАКЦИИ НОВЫХ 4Н-ХРОМЕНОВ

Е.А. Варзиева, В.В. Доценко, Д.А. Крамарева, Е.Е. Корепанов
 Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия
 warzieva_rina@mail.ru

Разработка новых методов синтеза соединений пиранового ряда представляет большой практический интерес, так как пирановые производные обладают обширным спектром биологической активности [1], например, антимикробными, фунгицидными, противоопухолевыми и магнетическими свойствами, могут применяться в синтезе препаратов для лечения нейродегенеративных заболеваний [1, 2]. Также замещенные пираны и хромены известны как комплексообразователи.

В рамках изучения новых подходов к синтезу высокофункционализированных 4Н-пиранов мы предположили, что пирано[2,3-*d*]пиримидины **2** могут быть получены аминотилированием 2-амино-3-циано-4Н-хроменов **1** – по реакции подобной описанному в литературе получению тиено[2,3-*d*]пиримидинов из 2-амино-4,5-дигидротиофен-3-карбонитрилов, несущих аналогичный енаминотрильный фрагмент [3].



Мы синтезировали ряд 2-амино-3-циано-4Н-хроменов **1** трехкомпонентной циклизацией малонитрила с фенолами (резорцинами и нафтолами) и альдегидами; полученные соединения вводились в реакцию аминотилирования по Манниху с формальдегидом и ароматическими либо алифатическими аминами R^4NH_2 ($R^4 = Ar, PhCH_2, Alk$). В результате были получены пиранопиримидины **2** с колеблющимися выходами от 25 до 90%, их идентификация производилась на основе спектральных данных и данных РСА. Изучение биологической активности полученных структур ведется в настоящее время.

Таким образом, был разработан принципиально новый способ получения пиранопиримидинов из циклических енаминотрилов; были синтезированы и охарактеризованы спектральными данными ранее не описанные производные 4Н-пирана, обладающие потенциальными биологически-активными свойствами.

Работа выполнена при финансовой поддержке Кубанского научного фонда в рамках научного проекта Н-21.1/15 «Высокофункционализированные 4Н-пираны: синтез, свойства и биологическая активность».

1. Шевердов В.П. и др. Синтез, антипролиферативная и антимикробная активность метил-6-амино-3-ацил-4-арил-5-циано-4Н-пиран-карбоксилатов и их производных // Хим.-Фарм. журн. 2014., Т. 48., № 6., С. 25–28.

2. Yalagala K. et al. Synthesis, antimicrobial activity and molecular docking studies of pyrano[2,3-*d*]pyrimidine formimidate derivatives // Res. Chem. Intermed. 2015., V. 42., P. 3763–3774.

3. Dotsenko V.V. et al. 2-Amino-4,5-dihydrothiophene-3-carbonitriles: a new synthesis, quantum chemical studies, and mannich-type reactions leading to new hexahydrothieno [2,3-*d*]pyrimidines // ACS Omega. 2021., V. 6., № 48., P. 32571–32588.

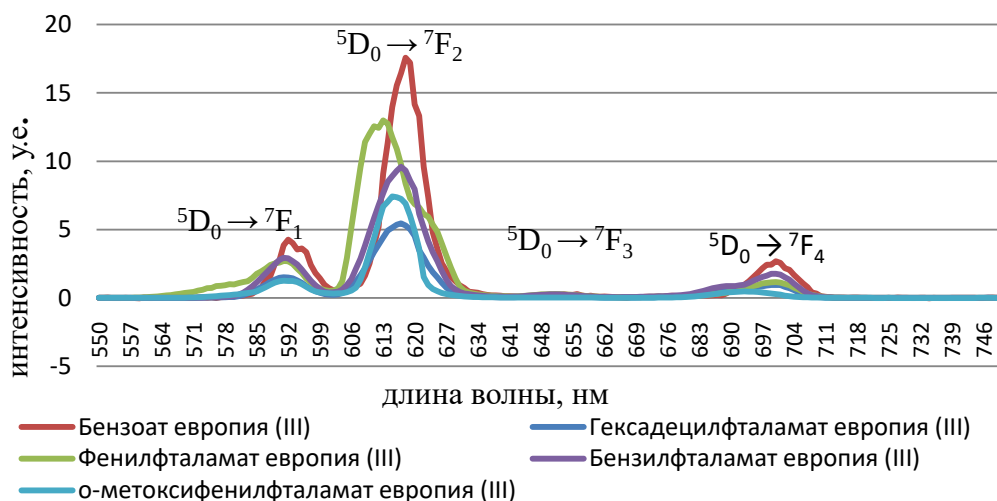
ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЕВРОПИЯ(III) И ТЕРБИЯ(III) С НЕКОТОРЫМИ N-ЗАМЕЩЕННЫМИ ФТАЛАМОВЫМИ КИСЛОТАМИ

А.В. Чернышова, А.А. Николаев, В.Т. Панюшкин

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

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

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



Спектры люминесценции координационных соединений европия(III)

Таблица

Квантовые выходы полученных комплексных соединений

Лиганд						
Ион	Eu ³⁺	Tb ³⁺	Eu ³⁺	Tb ³⁺	Eu ³⁺	Eu ³⁺
Квантовый выход, %	10,6	12,6	2,4	14,2	8,3	7,5

1. Kalyakina A.S., Sokolova E.Yu, Vaschenko A.A. et al. High efficiency organic light-emitting diode based on UV stable terbium aromatic carboxylates // Proceedings to the SID Mid-Europe Chapter Spring Meeting. 2013., P. 19–20.

СЕКЦИЯ

**СИНТЕЗ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА
КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ**

**КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ЗОЛОТА С АРОМАТИЧЕСКИМИ
ДИИМИНАМИ: СИНТЕЗ, СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ
И ПРОТИВООПУХОЛЕВАЯ АКТИВНОСТЬ**

Н.Ю. Шмелев, Е.Э. Бардина, Е.В. Макотченко, М.В. Бабак, А.Л. Гушин

*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, г. Новосибирск, Россия
gushchin@niic.nsc.ru*

Координационная химия золота — активно развивающееся направление современной химической науки. Комплексы золота широко используются для разработки люминесцентных материалов, катализаторов и противоопухолевых препаратов, а также для изготовления тонких металлических пленок и наночастиц.

В данной работе рассматривается несколько классов координационных соединений Au(I) с ароматическими диимидами. Это мооядерные комплексы с бидентатно-координированными лигандами фенантролинового типа, мооядерные комплексы с монодентатно-координированными аценафтен-диимидами или дипинодиазафлуоренами и биядерные комплексы с 2,2'-бипиридиновыми лигандами. В последних два золотофосфиновых фрагмента связаны друг с другом с помощью 2,2'-бипиридинового лиганда, находящегося в нетипичной скрученной конформации и выполняющего роль мостикового лиганда. Такая необычная мостиково-скрученная функция 2,2'-бипиридина допускает внутримолекулярные аурофильные взаимодействия, исследованные теоретическими методами. Все бипиридиновые комплексы демонстрируют микросекундную фосфоресценцию в твердом теле в широком спектральном диапазоне от 400 до 580 нм [1].

Для серии мооядерных комплексов обнаружен анти-хелатный эффект, что выражается в асимметричной координации бидентатного лиганда. Лиганды фенантролинового и бихинолинового типа образуют искаженно-тригональные комплексы, в то время как аценафтен-диимины и дипинодиазафлуорены координируются монодентатно с образованием комплексов линейного строения. Следствием анти-хелатного эффекта являются неклассические π - π -взаимодействия, которые реализуются в кристаллической структуре комплекса с октахлорфенантролином [2].

Для комплексов Au(I) с дипинодиазафлуореными лигандами проведено комплексное исследование противоопухолевой активности. Исследованы электрохимические свойства полученных соединений.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 21-13-00092).

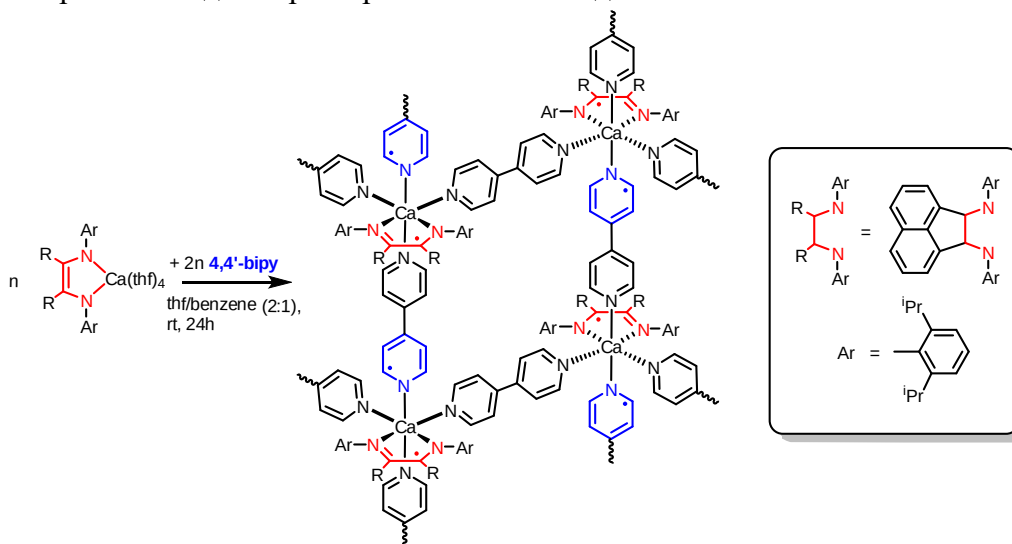
1. Shmelev N.Y., Okubazghi T.H., Abramov P.A., Komarov V.Y., Rakhmanova M.I., Novikov A.S., Gushchin A.L. Intramolecular aurophilic interactions in dinuclear gold(I) complexes with twisted bridging 2,2'-bipyridine ligands // Dalton Trans. 2021., V. 50., P. 12448–12456.

2. Shmelev N.Y., Okubazghi T.H., Abramov P.A., Rakhmanova M.I., Novikov A.S., Sokolov M.N., Gushchin A.L. Asymmetric coordination mode of phenanthroline-like ligands in gold(I) complexes: a case of the antichelate effect // Crystal Growth & Design 2022., V. 22., № 6, P. 3882–3895.

СИНТЕЗ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИХ КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ С РЕДОКС-АКТИВНЫМИ ЛИГАНДАМИ

Н.Л. Базякина, В.М. Макаров, Т.С. Концева, И.Л. Федюшкин
 Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН,
 г. Нижний Новгород, Россия
 nb@iomc.ras.ru

Химия металл-органических координационных полимеров (МОКП) является в настоящее время, пожалуй, самой стремительно развивающейся областью координационной химии. Эти пористые структуры имеют огромный потенциал применения. На основе таких соединений могут быть созданы новые катализаторы химического синтеза, системы транспортировки химических веществ, а также различные датчики и сенсоры. Использование редокс-активных фрагментов в их синтезе способно расширить или придать специфическую реакционную способность МОКП. В данной работе описывается синтез одномерных и двумерных МОКП, состоящих из ионов металлов первой, второй, а также тринадцатой групп с редокс-активными лигандами: терминальным – 1,2-бис[(2,6-диизопропилфенил)имино]аценафтен (dpp-bian) и мостиковым – 4,4'-бипиридином (4,4'-bipy) [1-3]. Наличие неспаренных электронов позволяет использовать ЭПР-спектроскопию для характеристики этих соединений.



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

1. Bazyakina N.L., Makarov V.M., Ketkov S.Y., Bogomyakov A.S., Rumyantsev R.V., Ovcharenko V.I., Fedushkin I.L. Metal-organic frameworks derived from calcium and strontium complexes of a redox-active ligand // *Inorganic Chemistry*, 2021., V. 60., P. 3238–3248.

2. Koptseva T.S., Bazyakina N.L., Moskalev M.V., Baranov E.V., Fedushkin I.L. 1D Coordination polymer derived from redox-active digallane // *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2021., V. 7., P. 675–680.

3. Bazyakina N.L., Moskalev M.V., Cherkasov A.V., Makarov V.M., Fedushkin I.L. Coordination polymers derived from alkali metal complexes of redox-active ligands // *CrystEngComm*, 2022., V. 24., P. 2297–2304.

**4-(1H-ИМИДАЗО[4, 5-F][1, 10]ФЕНАНТРОЛИН-2-ИЛ)БЕНЗАЛЬДЕГИД –
ЛИГАНД, СОЛЬВАТОХРОМНЫЙ ЗОНД, ФОТОИНИЦИАТОР**

Ю.Е. Беганцова

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

г. Нижний Новгород, Россия

begantsova@mail.ru

Производные имидазола с 1,10-фенантролиновым фрагментом вызывают значительный интерес исследователей. Фенантролинсодержащие соединения широко используются в качестве агентов искусственного расщепления ДНК, антибактериальных агентов, а также для получения функциональных материалов. Помимо жесткости, планарности и ароматических свойств молекулярной структуры, наличие двух близко расположенных атомов азота в 1,10-фенантролиновом фрагменте позволяет использовать этот класс соединений в качестве лигандов как основу сенсоров на ионы металлов и для синтеза координационных полимеров.

Спектральные свойства 4-(1H-имидазо[4,5-f][1,10]фенантролин-2-ил) бензальдегид (**1**) исследованы в одиннадцати органических растворителях различной полярности [1]. Для определения вкладов специфических и неспецифических взаимодействий рассматриваемого соединения с растворителями применяли сольватохромные методы Липперта-Матага, Макрея, Бахшиева. Соединение демонстрирует положительный сольватохромизм. Дипольный момент возбужденного состояния **1**, полученный методом Рейхардта, равен 10,56/7,08 D для транс- и цис-конформеров соответственно и хорошо согласуется с теоретически рассчитанным значением. Влияние поляризуемости **1** на изменение дипольных моментов проанализировано методом Билот-Кавски. Мультиплетный линейный регрессионный анализ в рамках моделей Камлета-Тафта и Каталана показал, что основными свойствами, определяющими Стоксов сдвиг **1**, являются кислотность и диполярность растворителя. Изменение pH добавлением кислоты или основания к раствору **1** приводит к значительным изменениям в спектрах поглощения и флуоресценции, поэтому **1** может представлять интерес в качестве сольватохромного зонда, будучи чувствительным к кислотным/основным свойствам среды.

Имидазол **1** может быть использован в качестве лиганда в стратегии синтеза как гетероциклических, так и металлокомплексных люминофорных соединений сложной архитектуры. В докладе также будет обсуждаться применение соединения **1** в качестве фотоинициатора в одно- и двухфотонной полимеризации.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 19-73-10173.

1. Begantsova Yu.E., Baranov E.V., Chesnokov S.A. 4-(1H-imidazo[4,5-f][1,10]phenanthrolin-2-yl)benzaldehyde as a probe in pure solvents: solvatochromism, electric dipole moment and pH influence // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and biomolecular spectroscopy. 2022., V. 280., 121480.

КАРБАЗОЛ-ЗАМЕЩЕННЫЕ МАКРОГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ КОМПЛЕКСЫ d-МЕТАЛЛОВ: СИНТЕЗ, СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА В ОСНОВНОМ И ВОЗБУЖДЕННОМ ЭЛЕКТРОННОМ СОСТОЯНИИ

Н.Г. Бичан, Е.Н. Овченкова

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

bng@isc-ras.ru

Порфирины, фталоцианины и их комплексы с различными металлами привлекают внимание как перспективные строительные блоки различных молекулярных материалов, которые могут быть актуальны в области нанотехнологий и фотовольтаики. Использование их в качестве донорных платформ для построения супрамолекул, способных к фотоиндуцированному разделению зарядов, широко применяется при получении искусственных фотосинтетических систем [1]. В докладе будут представлены данные по синтезу и основным спектральным свойствам дендримерных карбазол-замещенных порфириновых/фталоцианиновых комплексов d-металлов. Введение дополнительных хромофорных групп на периферию макроцикла влияет на электронооптические, донорные свойства и позволяет повысить потенциал использования данных комплексов в качестве донорных платформ при построении фотоактивных супрамолекулярных систем. Синтез карбазол-замещенных порфиринов был проведен реакцией этерификации по методу Стеглиха путём взаимодействия 4-(3,6-ди-*трет*-бутилкарбазол-9-ил)бензойной кислоты или 3,6-ди[3',6'-бис(*трет*-бутил)-9'-Н-карбазол]-9Н-карбазол-9-ил-4-бензойной кислоты с 5,10,15,20-тетракис(4-гидроксифенил)21Н,23Н-порфирином. Металлопорфирины получены реакцией комплексообразования. Карбазол-замещенные фталоцианины цинка и кобальта получены из 4,5-бис(3,6-ди-*трет*-бутил-9Н-карбазол-9-ил)фтalonитрила и соответствующих солей металлов ($\text{Zn}(\text{OAc})_2$, $\text{Co}(\text{OAc})_2$) в хинолине. Все синтезированные соединения охарактеризованы данными УФ-видимой, флуоресцентной, ИК-, ^1H ЯМР-спектроскопией и масс-спектрометрией. Исследование возбужденных электронных состояний синтезированных порфиринов и их комплексов с цинком и кобальтом методом фемтосекундной абсорбционной спектроскопии показали, что время формирования возбужденного состояния кобальтовых комплексов в 18 раз меньше, чем для комплексов цинка и составляет $\approx 0,1$ пс. Различная динамика затухания нестационарного поглощения и разное время жизни в возбужденном состоянии комплексов цинка и кобальта связаны как с различием электронной конфигурации катиона металла, так и с наличием низколежащего состояния с разделением зарядов в кобальте(II) порфиринах ($a_{2u}(\pi) \rightarrow \text{Co}(dz^2)$). Измерения флуоресценции с наносекундным временным разрешением для 2,3,9,10,16,17,23,24-октакис-(3,6-ди-*трет*-бутил-9Н-карбазол)фталоцианинато цинка(II) проводили в различных растворителях, в том числе в толуоле, который часто используется в качестве среды для формирования донорно-акцепторных систем. Время жизни флуоресценции в толуоле для данного фталоцианина составило 2,5 нс.

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

1. Tebo A., Herrero C., Aukauloo A. Porphyrins and metalloporphyrins as components in artificial photosynthesis research, in: Handbook of porphyrin science: World scientific publishing company. 2012., P 195–237.

**СИНТЕЗ И ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА
ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ
ЛАНТАНОИДОВ(III) И *d*-МЕТАЛЛОВ НА ОСНОВЕ
ПОЛИДЕНТАТНЫХ ФОСФИНОКСИДОВ**

Ю.А. Брылева, А.В. Артемьев, М.И. Рахманова, Л.А. Глинская

*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, г. Новосибирск, Россия
bryleva@niic.nsc.ru*

Гетерометаллические координационные соединения (КС) *4f*- и *d*-металлов представляют интерес с точки зрения структурного разнообразия и перспективных физических свойств, возникающих вследствие близости ионов разных металлов и, следовательно, широкого ряда потенциальных применений. Из-за конкурентной координации между *4f*- и *d*-металлами выбор подходящих лигандов является ключевым фактором успешного получения таких КС. Полидентатные *O,N*-донорные фосфиноксиды – перспективные лиганды для получения гетерометаллических КС ввиду оксофильности атомов лантаноидов (Ln) и сродства *d*-металлов к атомам N.

В рамках данной работы синтезирована серия изоструктурных гетерометаллических КС на основе трис(пиридин-2-илметил)фосфиноксида **L** (см. рисунок 1) состава $[\text{LnL}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)_3\text{Cu}_2\text{Hal}_2]$ (Ln = Eu, Tb; Hal = Br, I). Полученные КС представляют собой одномерные зигзагообразные координационные полимеры, в которых фрагменты $\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)_3$ и Cu_2Hal_2 чередуются и связаны между собой мостиковым лигандом **L** (см. рисунок 2). Молекула фосфиноксида **L** координируется к атому Cu с помощью атомов N двух пиридиновых колец (координационный узел CuHal_2N_2), к атому Ln – атомами O; кроме того, в координации к атому Ln участвует атом N пиридина одной из двух молекул **L** (координационный узел LnN_1O_9).

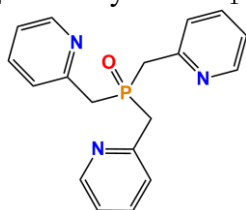


Рис. 1. Лиганд **L**

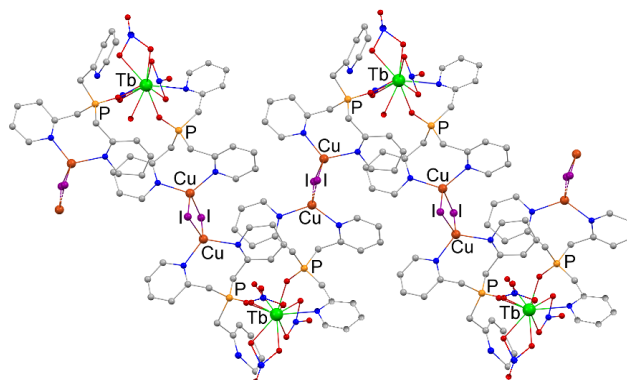


Рис. 2. Фрагмент
1D-цепочки $[\text{TbL}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)_3\text{Cu}_2\text{I}_2]$

Комплексы Tb(III) обладают яркой зеленой фотолюминесценцией (ФЛ) в твердой фазе при 300 К, причем спектры эмиссии этих КС содержат как узкие полосы, соответствующие *f-f*-переходам в ионе Tb^{3+} , так и широкую лиганд-центрированную полосу от медь содержащего фрагмента, которые накладываются друг на друга в зеленой области спектра. Спектры эмиссии КС Eu(III) содержат лиганд-центрированную полосу при 490 нм и *f-f*-полосу при 615 нм слабой интенсивности. Рассмотрено влияние типа галогенид-иона и иона Ln^{3+} , входящих в состав КС, на фотолюминесцентные свойства полученных соединений.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации (проект МК-1939.2022.1.3).

НОВЫЕ ПЯТИКООРДИНАЦИОННЫЕ БИС-ДИОКСОЛЕНОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ КОБАЛЬТА

**М.П. Бубнов¹, К.А. Кожанов¹, А.А. Золотухин¹, Е.В. Баранов¹,
А.С. Богомяков², В.К. Черкасов¹**

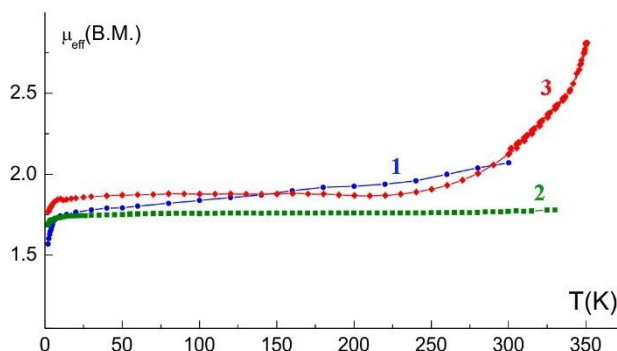
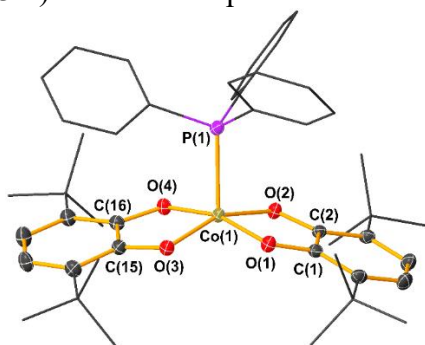
¹Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН,
г. Нижний Новгород, Россия

²Международный томографический центр СО РАН, г. Новосибирск, Россия
bmr@iomc.ras.ru

Редокс-изомерия – обратимый внутримолекулярный перенос электрона (в случае диоксоленовых комплексов кобальта, сопровождаемый спиновой конверсией), основа для создания новых материалов для электроники. Поиск новых редокс-изомерных комплексов открывает путь к обнаружению новых явлений, таких как фото-/термомеханический эффект, нелинейная проводимость молекулярных кристаллов и пр.

В поиске новых редокс-изомерных систем была синтезирована серия новых бис-диоксоленовых пятикоординационных комплексов кобальта с трифенилфосфином. В качестве диоксоленовых лигандов выступали производные 3,6-ди-трет-бутил-о-бензохинона (**1**) с 4,5-N,N-пиперазино- (**2**) и 4-метокси- заместителями (**3**). Показано, что все комплексы имеют близкую геометрию координационного окружения – искаженную тетрагональную пирамиду (см. рисунок). По длинам связей в хелатных циклах, отражающим зарядовое состояние лиганда (Co-O, C-O), показано, что при 100 К все изученные комплексы имеют смешанно-валентное Co^{2+} -Co(III)-SQ⁻ зарядовое распределение. Данные магнетохимии подтверждают это (см. рисунок). Магнитный момент комплексов лежит в пределах величин, характерных для одного неспаренного электрона.

Однако, магнитный момент комплекса с метоксилированным диоксоленом начинает расти с 250 К, и достигает 2,81 МБ при 355 К. Рост магнитного момента обусловлен начинающимся редокс-изомерным переходом (см. схему). Поскольку при температуре 355 К не наблюдается выхода кривой магнитного момента на плато, очевидно, что редокс-изомерный переход не завершен при этой температуре. Поэтому, вопрос о спиновом состоянии кобальта в высокотемпературном изомере ($S = 1/2$ или $S = 3/2$) остается открытым.



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 22-23-00325).

**СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ, ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ И
ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ОКТАЭДРИЧЕСКИХ КЛАСТЕРНЫХ
КОМПЛЕКСОВ РЕНИЯ, КООРДИНИРОВАННЫХ ЛИГАНДАМИ
ПИРИДИНОВОГО РЯДА**

А.А. Улантиков, Ю.В. Миронов, К.А. Брылев, Я.М. Гайфулин

*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, г. Новосибирск, Россия
gayfulin@niic.nsc.ru*

Октаэдрические халькогенидные кластерные комплексы рения известны благодаря интересным фотофизическим, электрохимическим и рентгеноконтрастным свойствам [1], а также возможности их использования для получения функциональных координационных полимеров [2]. Такие кластеры с общей формулой $[\text{Re}_6\text{Q}_8\text{L}_6]^n$ состоят из октаэдрического металлоцентра Re_6 , каждая грань которого координирована халькогенидным внутренним лигандом Q ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$), и шести апикальных лигандов L, координированных к атомам рения. Для модификации физико-химических свойств кластеров широко используется замещение апикальных лигандов на различные органические и неорганические молекулы или ионы. Несколько лет назад было показано, что координация к кластерным комплексам рения производных пиридина приводит к получению электрохимически активных соединений, в которых лиганд-центрированные молекулярные орбитали доступны для обратимого заполнения электронами в условиях циклической вольтамперометрии [3, 4]. Такие соединения интересны с точки зрения получения стабильных радикалов, электрокатализа и электрохимического синтеза.

В данной работе представлен ряд новых кластерных комплексов рения, в качестве апикальных лигандов в которых выступают производные пиридина и 4,4'-бипиридина. Исследовано влияние числа и типа апикальных лигандов на строение, фотофизические и электрохимические свойства, электронную структуру. Показано, что все эти свойства в значительной степени определяются типом лигандов и их числом, и в меньшей степени зависят от типа внутренних лигандов Q.

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

1. Szczepura L.F., Soto E. Exploring the breadth of terminal ligands coordinated in $[\text{Mo}_6\text{X}_8]^{4+}$ - and $[\text{Re}_6\text{Q}_8]^{2+}$ -based cluster complexes // *Struct. Bond.* 2019., V. 180., P. 75–108.

2. Агафонов М.А. и соавт. Металл-органические координационные полимеры в России: от синтеза и структуры к функциональным свойствам и материалам // *Журн. Структур. Химии.* 2022., Т. 63., № 5., С. 535–718.

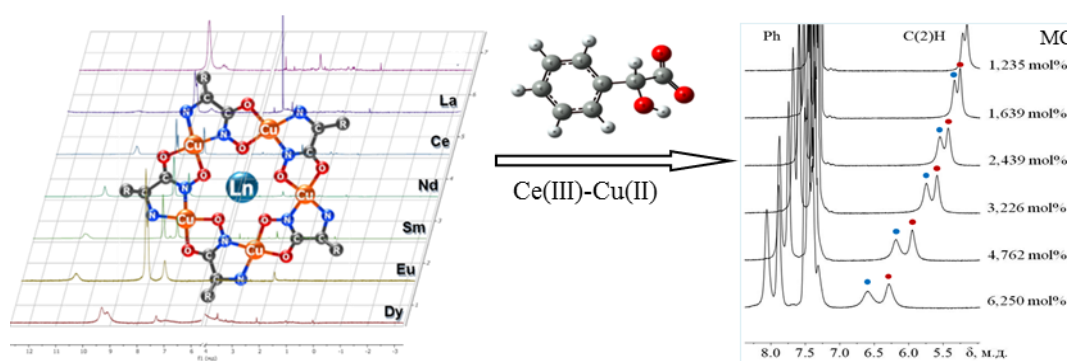
3. Ulantikov A.A., Gayfulin Y.M., Ivanov A.A., Sukhikh T.S., Ryzhikov M.R., Brylev K.A., Smolentsev A.I., Shestopalov M.A., Mironov Y.V. Soluble molecular rhenium cluster complexes exhibiting multistage terminal ligands reduction // *Inorg. Chem.* 2020., V. 59., № 9., P. 6460–6470.

4. Yoshimura T., Umakoshi K., Sasaki Y., Sykes A.G. Synthesis, structures, and redox properties of octa(μ_3 -sulfido)hexarhenium(III) Complexes having terminal pyridine ligands // *Inorg. Chem.* 1999., V. 38., № 24., P. 5557–5564.

**ПАРАМАГНИТНЫЕ ПОЛИЯДЕРНЫЕ МЕТАЛЛАМАКРОЦИКЛИЧЕСКИЕ
КОМПЛЕКСЫ Ln(III)–Cu(II):
ЯМР-СПЕКТРОСКОПИЯ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ**

М.А. Каткова, М.С. Муравьева, Г.С. Забродина, С.Ю. Кетков
Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН,
г. Нижний Новгород, Россия
marina@iomc.ras.ru

Полиядерные металломакроциклические комплексы на основе биологически активных α -аминогидроксиматных лигандов представляют уникальный класс полиядерных соединений, структурно напоминающих краун-эфиры [1]. В настоящее время популярность водорастворимых Ln(III)-Cu(II) комплексов во многом обусловлена их богатой координационной химией, разнообразными свойствами и простотой синтеза [2]. Представленные в данной работе результаты показывают возможность использования ЯМР ^1H метода для анализа металлкраунов Ln(III)-Cu(II) в водных растворах, несмотря на наличие пяти парамагнитных атомов Cu(II) и центрального парамагнитного иона Ln(III). Обнаружено нетипичное уменьшение ширины линий ЯМР ^1H для соединений с парамагнитными ионами Ce(III), Pr(III) и Nd(III). Показана возможность применения комплексов Ln(III)-Cu(II) в качестве хиральных шифт-агентов для распознавания оптических изомеров α -гидроксикислот на примере манделата калия.



Фрагменты спектров ЯМР ^1H Ln(III)-Cu(II) комплексов. Расщепление сигнала C(2)H протона рацемата манделата в присутствии Ce(III)-Cu(II) комплекса

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

1. Mezei G., Zaleski C.M., Pecoraro V.L. Structural and functional evolution of metallacrowns // Chem. Rev. 2007., V. 107., P. 4933–5003.
2. Katkova M.A. Water soluble polynuclear metallamacrocyclic copper(II) and lanthanide(III) complexes based on amino hydroxamic acids // Russ. J. Coord. Chem. 2018., № 44., P. 284–300.
3. Каткова М.А., Муравьева М.С., Забродина Г.С., Москвитина О.А., Курский Ю.А., Кетков С.Ю. ЯМР спектроскопическое исследование гетероядерных Ln(III)-Cu(II) металломакроциклических комплексов в водном растворе // Журн. структ. химии. 2022., Т. 63., № 9., С. 98893.

НОВЫЕ ГЕТЕРОЛЕПТИЧЕСКИЕ КОМПЛЕКСЫ ГАЛЛИЯ НА ОСНОВЕ РЕДОКС-АКТИВНЫХ ПРОСТРАНСТВЕННО-ЗАТРУДНЕННЫХ *o*-ХИНОНОВ

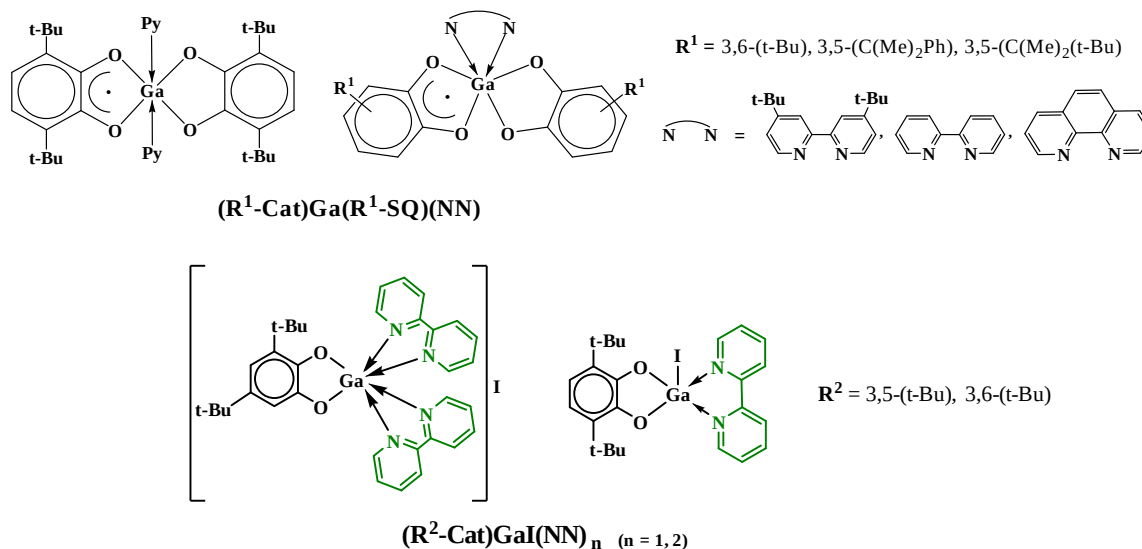
А.В. Малеева, А.В. Пискунов

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

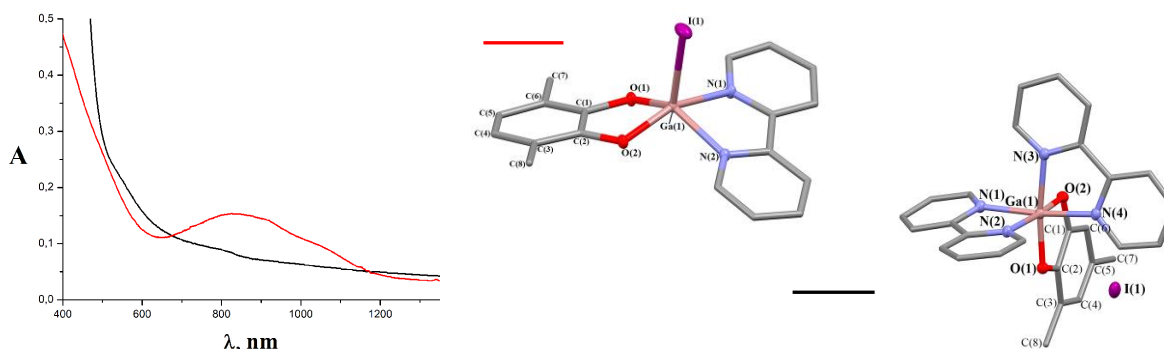
г. Нижний Новгород, Россия

arina@iomc.ras.ru

С целью поиска объектов с перспективными электронными и оптическими свойствами были получены новые гетеролептические комплексы галлия на основе пространственно-затрудненных *o*-хинонов (см. схему):



Все полученные соединения выделены в индивидуальном состоянии и охарактеризованы физико-химическими методами анализа. Для пяти комплексов выполнен РСА. Для всех соединений записаны электронные спектры. В серии катехолатов галлия $(R^2\text{-Cat})GaI(NN)_n$ ($n = 1$ или 2) возникновение полосы переноса заряда между органическими лигандами в ближнем ИК-диапазоне определяется координатной геометрией комплексов (см. рисунок):



Электронный спектр и молекулярные структуры катехолатных комплексов галлия $(R^2\text{-Cat})GaI(NN)_n$

Работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам Президента РФ по поддержке ведущих научных школ (грант № НШ-403.2022.1.3).

**МЕТАЛЛОПОЛИМЕРНЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ
МЕТАЛЛОСОДЕРЖАЩИХ МОНОМЕРОВ**

И.Е. Уфлянд¹, Г.И. Джардималиева²

¹Южный федеральный университет, г. Ростов-на-Дону, Россия

*²Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка, Россия
ieuflyand@sfedu.ru*

В последние годы металлополимерные нанокomпозиты стали предметом интенсивных исследований с точки зрения фундаментальных аспектов структуры и функциональных свойств. Интерес к таким материалам обусловлен уникальным сочетанием привлекательных физико-химических свойств наноразмерных металлов, их оксидов, карбидов или халькогенидов с пленкообразующими, механическими и другими характеристиками полимеров.

В настоящей работе проведен подробный анализ последних достижений в области использования металлосодержащих мономеров в качестве прекурсоров для получения перспективных металлополимерных нанокomпозитов методом сопряженного термолиза. Этот метод заключается в одновременном протекании процессов термической полимеризации мономеров и образования металлосодержащих наночастиц при термическом превращении. Общая схема сопряженного термолиза включает три последовательные стадии: дегидратацию (десольватацию), полимеризацию и термолиз образующихся металлополимеров. Особое внимание уделено составу твердофазных продуктов сопряженного термолиза. Проанализированы кинетические схемы и реакции термического превращения металлосодержащих мономеров. Это направление исследований очень интенсивно развивается в последние годы, поскольку может быть лучшим воплощением идеи стабилизации наночастиц *in situ*.

Обобщено использование полученных металлополимерных нанокomпозитов в качестве магнитных материалов, сенсоров, катализаторов и трибологических материалов.

В частности, в последнее время металлополимерные нанокomпозиты стали новыми материалами для высокоэффективных газовых сенсоров с низкой рабочей температурой и низкими затратами на производство. В качестве примера рассмотрены датчики сжиженного нефтяного газа (СНГ), который является наиболее вредным газом из-за его горючей и взрывоопасной природы.

Одним из перспективных направлений использования металлополимерных нанокomпозитов является разработка высокоэффективных присадок к моторным маслам (наносмазок), позволяющих значительно снизить износ и трение двигателя. Наносмазки используются для преодоления недостатков обычных противоизносных и антифрикционных присадок, требующих химических реакций с подложками и, следовательно, индукционного периода для получения трибопленки на поверхности трения.

Обозначены проблемы и перспективы использования сопряженного термолиза для получения металлополимерных нанокomпозитов. Современный этап исследований в этой области достиг своего апогея в накоплении экспериментальных фактов, их теоретической интерпретации и обобщении.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, грант № 22-13-00260.

**СИНТЕЗ И ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ В ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ
КОМПЛЕКСАХ НИТРИЛО-ТРИС-МЕТИЛЕНФОСФОНОВОЙ КИСЛОТЫ
С 3d-МЕТАЛЛАМИ**

Ф.Ф. Чаусов, Н.В. Ломова, И.С. Казанцева

*Удмуртский федеральный исследовательский центр УрО РАН, г. Ижевск, Россия
chaus@udman.ru*

При взаимодействии ионов 3d-металлов с нитрило-трис-метилефосфоновой кислотой (НТР) при pH = 8,0–9,0 образуется изоструктурный ряд комплексов $\text{Na}_4[\text{M}^{\text{II}}\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}]\cdot 13\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Cu}, \text{Zn}$), содержащих комплексный ион $[\text{M}^{\text{II}}\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}]^{4-}$. С ионом Ni^{2+} образуется комплекс $\text{Na}_4[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}]\cdot 11\text{H}_2\text{O}$, отличающийся по строению: комплексный ион $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}]^{4-}$ включает молекулу воды, координированную ионом Ni^{2+} [1].

Изоструктурность комплексов Co, Cu, Zn приводит к совершенному изоморфизму в рядах замещения Cu–Co и Cu–Zn [2]. Но структура внутренней координационной сферы гетерометаллических соединений $[(\text{Cu}, \text{Co})\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}]\text{Na}_4\cdot 13\text{H}_2\text{O}$ и $[(\text{Cu}, \text{Zn})\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}]\text{Na}_4\cdot 13\text{H}_2\text{O}$ отличается от монометаллических комплексов, являющихся крайними членами соответствующих изоморфных рядов. Атомы кислорода одной из трёх PO_3 -групп разупорядочены между позициями, отвечающими повороту на 18–20° относительно оси P–C; конфигурация двух других PO_3 -групп при этом остаётся неизменной. Зависимость состава кристаллических фаз в системах Cu–Co и Cu–Zn от состава раствора свидетельствует о наличии энергетического барьера для замещения атомов преобладающего металла «чужими» атомами.

Кристаллические структуры координационных соединений НТР с Cu и Ni имеют различное строение внутренней координационной сферы; это приводит к тому, что в ряду замещения Cu–Ni наблюдается изодиморфизм [3]. Зависимость состава кристаллических фаз в системе Cu–Ni от состава раствора, указывает на наличие значительных энергетических барьеров для замещения атомов преобладающего в кристаллической фазе металла «чужими» атомами.

Описанные кристаллохимические эффекты имеют две причины: во-первых, влияние энергии стабилизации кристаллическим полем ионов разнородных металлов, а во-вторых, влияние эффекта Яна-Теллера, который приводит к снижению симметрии координации и кристаллической структуры.

Работа выполнена в рамках государственного задания № 121030100002-0 Министерства науки и высшей школы Российской Федерации.

1. Чаусов Ф.Ф. Структурная химия координационных соединений s-, p-, d- и f-металлов с нитрило-трис-метилефосфоновой кислотой и функциональные материалы на их основе. Дисс. д-ра хим. наук. Ижевск: УдмФИЦ УрО РАН. 2021., 621 с.

2. Somov N.V., Chausov F.F., Kazantseva I.S., Maratkanova A.N., Nikitina M.N. Isomorphous series of hetero metallic complexes $\text{Na}_4[\text{Cu}_x\text{Co}_{(1-x)}\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}]\cdot 13\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Na}_4[\text{Cu}_x\text{Zn}_{(1-x)}\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}]\cdot 13\text{H}_2\text{O}$ ($x = 1 \dots 0$): synthesis and structural characterization by analysis of 3d-metal coordination polyhedra as compared with isodimorphous series $\text{Na}_4[\text{Cu}_x\text{Ni}_{(1-x)}\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}]\cdot n\text{H}_2\text{O}$ // Polyhedron. 2021., V. 195., 114964.

3. Chausov F.F., Lomova N.V., Somov N.V., Kazantseva I.S., Kholzakov A.V., Sapozhnikov G.V., Zakirova R.M. Competitive formation of crystalline phases and features of its structure in the system $[\text{Cu}_x\text{Ni}_{(1-x)}\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}]\text{Na}_4\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($x = 0 \dots 1$) // Journal of Crystal Growth. 2019., V. 524., P. 125187.

КОМПЛЕКСЫ ОЛОВА НА ОСНОВЕ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ О-БЕНЗОХИНОНОВ

С.В. Барышникова, А.В. Пискунов

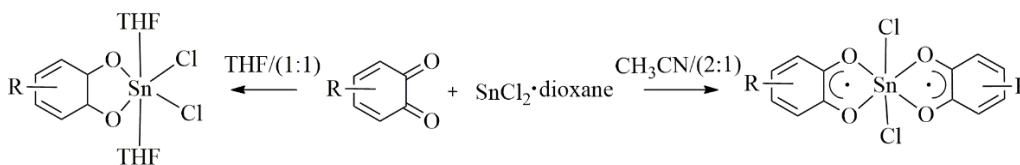
Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН,

г. Нижний Новгород, Россия

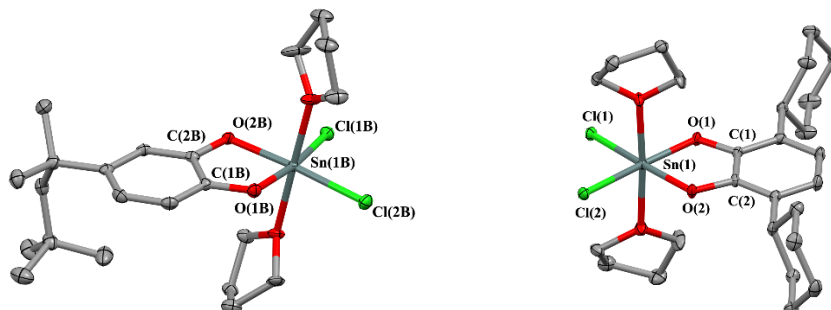
baryshnikova@iomc.ras.ru

Бидентатные О,О-хелатирующие о-бензохиноновые лиганды представляют собой один из важнейших классов редокс-активных лигандов. Находясь в координационной сфере металла, редокс-активные лиганды о-хинонового типа способны существовать в нейтральной, моновосстановленной анион-радикальной и дважды восстановленной дианионной форме. Эта особенность лигандов лежит в основе металлотропии, редокс-изомерии комплексов переходных металлов, фото/термомеханического эффекта, обратимого внутримолекулярного переноса электрона металл-лиганд, индуцируемый замещением лигандов, сольвато-изомерии и т.д. Введение новых пространственно-затрудненных алкильных групп в шестичленный углеродный каркас о-бензохинонов позволит изучить особенности различных окислительно-восстановительных превращений данного типа лигандов, а также расширить представления о взаимосвязи «структура-свойство» в координационной химии редокс-активных комплексов.

Таким образом, в настоящей работе нами получен ряд моно- и бис-лигандных комплексов олова(IV) на основе о-бензохиноновых лигандов с пространственно-затрудненными алкильными заместителями в различных положениях шестичленного углеродного кольца (изо-октильных, цикло-гексильных, фенилпропильных и др.) (см. схему).



Для катехолатных комплексов олова(IV) с изо-окотильным и дициклогексильными заместителями в 4 и 3,5-положениях, соответственно, установлены молекулярные структуры (см. рисунок). Окислительно-восстановительные свойства полученных катехолатных и о-бензосемихинолятных комплексы олова(IV) исследовали методом ЦВА.



Работа выполнена при финансовой поддержке - Совет по грантам Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых и по государственной поддержке ведущих научных школ Российской Федерации (проект № НШ-403.2022.1.3).

ИОДЗАМЕЩЁННЫЕ АРОМАТИЧЕСКИЕ КАРБОКСИЛАТЫ Cu(II) И Zn(II): РАЗНООБРАЗИЕ СТРУКТУРНЫХ ТИПОВ

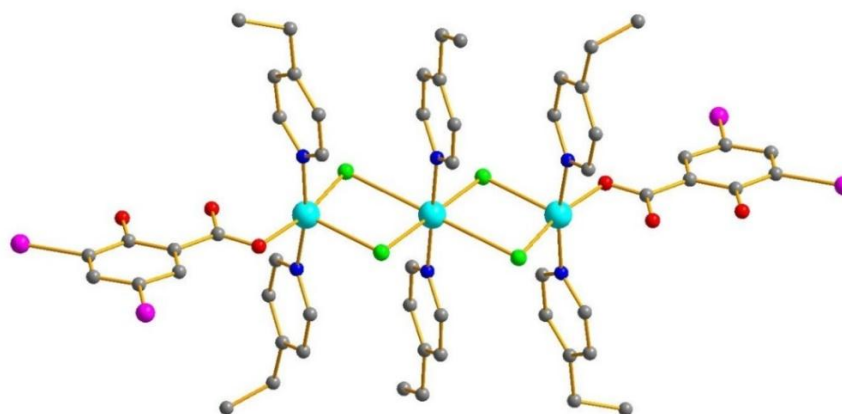
М.А. Бондаренко^{1,2}, С.А. Адонин^{1,2}

¹Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

²Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, г. Новосибирск, Россия
bondarenko@niic.nsc.ru

Карбоксилатные комплексы составляют один из наиболее изученных классов координационных соединений, отличающийся разнообразием структурных типов. Часто в качестве лигандов используются ароматические карбоксилаты, среди которых можно выделить производные галогензамещенных кислот. Мы предполагаем, что такие лиганды могут выступать как строительные блоки, способные к супрамолекулярной ассоциации за счет галогенной связи (ГС), что представляет особый интерес, поскольку это открывает дополнительные возможности для направленного дизайна функциональных материалов, особенно сенсорных.

В данной работе нами получена серия комплексов меди и цинка с анионами 2-иодбензойной (2-IBA) [1], 3,5-дииодсалициловой (DISA) [2] и пентаиодбензойной (PIBA) [3] кислот. Показано, что, в зависимости от прекурсора и условий синтеза, в случае DISA могут образовываться моно-, ди-, три- (см. рисунок – $[\text{Cu}_3(4\text{-EtPy})_6\text{DISA}_2\text{Cl}_4]$) или тетраядерные комплексы, а также одномерные координационные полимеры. В случае PIBA комплексы образуют сильные ГС в твердом теле. Все полученные соединения охарактеризованы методами РСА, РФА и ТГА, а также для образцов с ГС проведены квантово-химические расчёты.



Структура полученного $[\text{Cu}_3(4\text{-EtPy})_6\text{DISA}_2\text{Cl}_4]$

Работа выполнена при финансовой поддержкеРНФ 21-73-20019.

1. Bondarenko M.A., Novikov A.S., Korolkov I.V., Sokolov M.N., Adonin S.A. Cu(II) 2-iodobenzoates: precursor-dependent formation of paddlewheel-like $[\text{Cu}_2(\text{OOCR})_4\text{L}_2]$ or $[\text{Cu}_2\text{L}_4(\text{OOCR})_2\text{Cl}_2]$ binuclear complexes // *Inorganica Chimica Acta*. 2021., V. 524., A. 120436.

2. Bondarenko M.A., Novikov A.S., Sukhikh T.S., Korolkov I.V., Sokolov M.N., Adonin S.A. Mono- and binuclear Cu(II) 3,5-diiodosalicylates: Structures and features of non-covalent interactions in crystalline state // *Journal of molecular structure*. 2021., T. 1244., A. 130942.

3. Bondarenko M.A., Abramov P.A., Novikov A.S., Sokolov M.N., Adonin S.A. Cu(II) pentaiodobenzoate complexes: «super heavy carboxylates» featuring strong halogen bonding // *Polyhedron*. 2022., V. 214., A. 115644.

ЕНАМИНОКЕТОНЫ НА ОСНОВЕ 7-ГИДРОКСИ-3',3'-ДИМЕТИЛ-3'Н-СПИРО[ХРОМЕН-2,1'-ИЗОБЕНЗОФУРАН]-8-КАРБАЛЬДЕГИДА

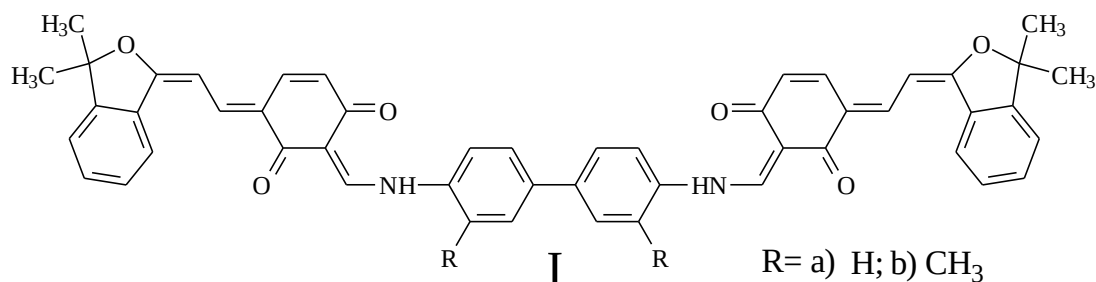
А.А. Зантман, А.О. Буланов, И.Н. Щербаков

Южный федеральный университет, г. Ростов-на-Дону, Россия

bob_1999@mail.ru

Комплексные соединения, на основе лигандов, содержащих спиропирановый фрагмент, могут выступать в качестве молекулярных систем, обладающих фотохимической активностью, что предполагает способность к обратимым трансформациям между двумя формами с разными оптическими свойствами. При этом традиционно спиропирановый фрагмент рассматривается в циклической (закрытой) форме. Однако при попытке получить азометины конденсацией 7-гидрокси-3',3'-диметил-3'Н-спиро[хромен-2,1'-изобензофуран]-8-карбальдегида с замещенными димерами анилина нами были получены енаминокетоны, то есть аналоги мероцианиновой (открытой) формы спиропирана, стабильные за счет образования протяженной цепочки конденсированных связей в результате внутримолекулярного переноса протона. Подобные молекулы могут проявлять обратный или отрицательный фотохромизм, который на сегодня является менее исследованным, чем явление положительного фотохромизма.

Конденсацию 7-гидрокси-3',3'-диметил-3'Н-спиро[хромен-2,1'-изобензофуран]-8-карбальдегида с бензидином и толидином проводили в этаноле, в результате были получены димеры типа I.



Согласно данным ¹H ЯМР-спектроскопии все новые производные существуют в растворе в виде двух изомерных форм. Строение полученных соединений подтверждены также данными ИК-, УФ-спектроскопии.

С помощью методов квантово-химического моделирования дана оценка относительной устойчивости соединений типа I. Также было проведено квантово-химическое моделирование возможности протекания таутомерного переноса протона в закрытой форме спиропирана с гидроксильной группы на иминный атом азота с образованием енаминокетона, аналогичная модель построена и для мероцианиновой формы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Южного федерального университета (грант РФФИ № 21-53-54007 Вьет_a).

МАГНЕТО-СТРУКТУРНЫЕ КОРРЕЛЯЦИИ И КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КОМПЛЕКСОВ Cu(II) НА ОСНОВЕ БИС-ГИДРАЗОНА 2,6-ДИФОРМИЛ-4-МЕТИЛФЕНОЛА, СОДЕРЖАЩЕГО ТРИМЕТИЛАММОНИЕВЫЙ ФРАГМЕНТ

К.Б. Гишко, В.В. Луков, Ю.П. Туполова, Л.Д. Попов, И.Н. Щербаков

Южный федеральный университет, г. Ростов-на-Дону, Россия

gishko@sfedu.ru

С целью получения магнитоактивных комплексных соединений Cu(II), хорошо растворимых в воде и обладающих потенциальной биологической активностью, нами был синтезирован новый бис-гидразон – продукт конденсации 2,6-диформил-4-метилфенола и ацетгидразида триметиламмония хлорида (H₃L). Результаты исследования ¹H ЯМР спектроскопии показали, что бис-гидразон в растворе ДМСО существует в виде двух изомерных форм. С помощью методов квантово-химического моделирования определено строение наиболее устойчивых изомерных форм в газовой фазе и среде ДМСО (см. рисунок 1). Результаты расчетов хорошо согласуются с полученными экспериментальными данными.

При взаимодействии бис-гидразона с солями меди(II) были получены комплексы с общей формулой [Cu₂L(μ₂-X)](ClO₄)₂ (X = OCH₃; пиразолат-анион, Pz) и [Cu₂L(μ₂-Cl)]Cl₂. Структура комплекса с пиразолатным мостиковым фрагментом была определена методом РСА (см. рисунок 2). Результаты исследований показали, что бис-гидразон в комплексах находится в трижды депротонированной N₂O₃-пентадентатной форме.

Для биядерных комплексов была изучена температурная зависимость магнитной восприимчивости и проведено квантово-химическое моделирование параметров магнитного обмена в рамках приближения «нарушенной симметрии». Показано, что все комплексы характеризуются обменным взаимодействием антиферромагнитного типа, сила которого определяется природой мостиковой группы в обменном фрагменте.

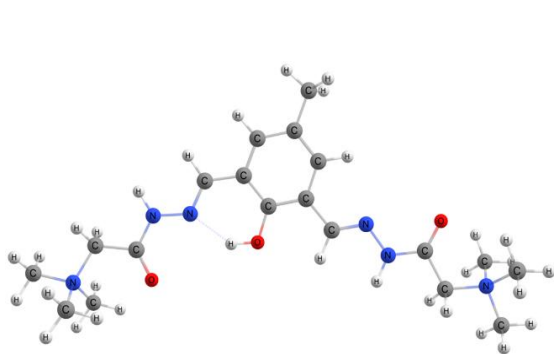


Рис. 1. Оптимальная геометрия бис-гидразона H₃L

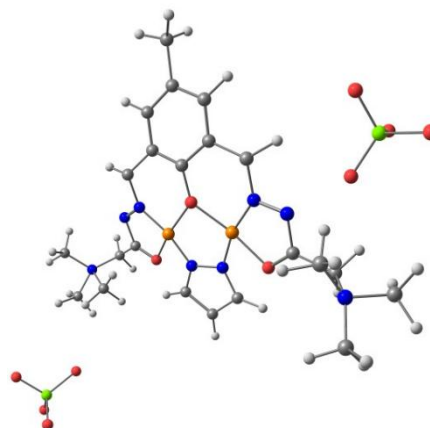


Рис. 2. Молекулярная структура комплекса [Cu₂L(μ₂-Pz)](ClO₄)₂

Бис-гидразон был исследован на антибактериальную, фунгистатическую и протистостатическую активность. Было показано, что бис-гидразон активен в отношении грамм-отрицательных бактерий (*E.coli*) и его активность составляет 38,8% уровня активности фуразолидона.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 20-33-90173 «Аспиранты».

СИНТЕЗ ЦИТОТОКСИЧНЫХ КОМПЛЕКСОВ МЕДИ(II) НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ ТЕТРАЗОЛА И 1,10-ФЕНАНТРОЛИНА/2,2'-БИПИРИДИНА

Ю.А. Голубева¹, Л.С. Ключова², К.С. Смирнова¹, Е.В. Лидер¹

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

²Научно-исследовательский институт молекулярной биологии и биофизики – структурное подразделение ФИЦ ФТМ, г. Новосибирск, Россия

julia1995@ngs.ru

Одним из актуальных направлений исследований является поиск потенциальных противоопухолевых агентов в ряду координационных соединений на основе жизненно необходимых человеку микроэлементов, к числу которых относятся такие 3d-металлы как цинк, медь, кобальт, железо и марганец. Азотсодержащие гетероциклы широко используются в качестве строительных блоков при синтезе лекарственных препаратов, поскольку атомы азота способны легко образовывать водородные связи с различными биологическими мишенями. В связи с этим в качестве лигандов для синтеза комплексов выбраны производные тетразола и 1,10-фенантролина/2,2'-бипиридина.

В рамках данной работы синтезирован ряд цитотоксичных разнолигандных комплексов меди(II) с производными тетразола (5-метил-1*H*-тетразол, 5-(4-хлорофенил)-1*H*-тетразол) и 2,2'-бипиридином (bipy), 4,4'-диметил-2,2'-бипиридином (dmbipy), 1,10-фенантролином (phen), 4,7-диметил-1,10-фенантролином (dmphen). Комплексы охарактеризованы с помощью элементного и рентгенофазового анализа, ИК- и ЭПР-спектроскопии. Молекулярные и кристаллические структуры некоторых соединений установлены с помощью рентгеноструктурного анализа. Показано, что соединения на основе 5-метил-1*H*-тетразола растворимы в воде.

Исследование цитотоксической активности комплексов и лигандов проводилось с помощью прибора IN Cell Analyzer 2200 методом двойного окрашивания клеток флуоресцентными красителями. В работе использованы следующие клеточные линии человека: Hep2 – карцинома гортани, HepG2 – гепатокарцинома, MRC-5 – фибробласты. Полученные комплексы меди(II) обладают выраженными цитотоксическими свойствами, при этом увеличение активности происходит в том же порядке, что и в ряду лигандов – производных 1,10-фенантролина/2,2'-бипиридина: bipy < dmbipy < phen < dmphen. Свойства ряда водорастворимых комплексов на основе 5-метил-1*H*-тетразола изучены на нераковой клеточной линии MRC-5, что позволило рассчитать индексы селективности, которые представляют собой отношение параметра IC₅₀ для нераковой линии к значению IC₅₀ для раковых клеточных линий. Таким образом, соединения на основе 2,2'-бипиридина, будучи в целом менее токсичными для раковых клеток по сравнению с комплексами на основе 1,10-фенантролина, имеют индексы селективности больше 1, что делает их перспективными для дальнейших исследований.

Таблица

Значения IC₅₀ и индексы селективности для комплексов меди(II) с 5-метил-1*H*-тетразолом (HL) на клетках HepG2 и MRC-5 (время инкубации 48 ч)

Соединение	IC ₅₀ , мкМ		Индекс селективности
	HepG2	MRC-5	
[Cu ₂ (bipy) ₂ L ₄]	15,4 ± 0,3	48,0 ± 1,3	3,1
[Cu ₂ (dmphen) ₂ L ₄]	0,85 ± 0,06	0,27 ± 0,02	0,3

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-73-10207).

РАЗРАБОТКА ФЛУОРЕСЦЕНТНЫХ РЕАГЕНТОВ НА ОСНОВЕ СТИРИЛОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ ДЛЯ НЕКОВАЛЕНТНОГО МЕЧЕНИЯ

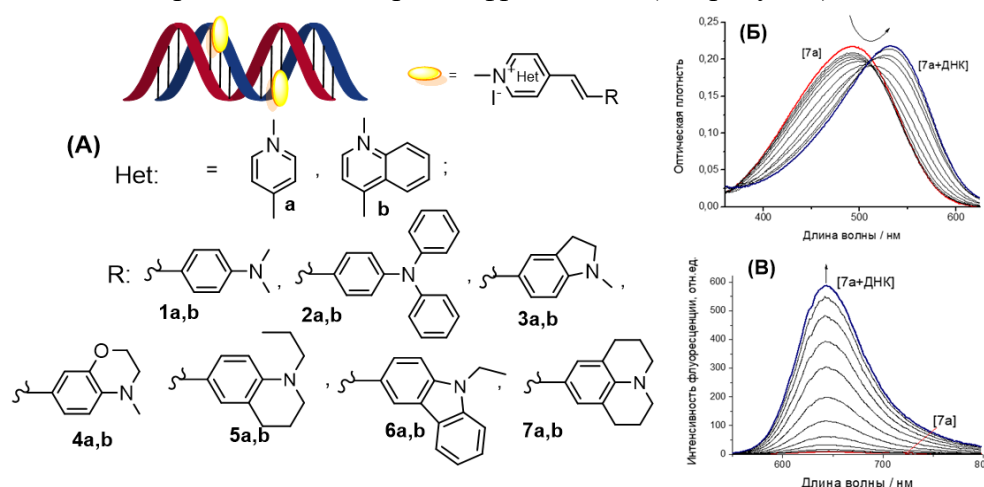
А.С. Ефимова^{1,2}, М.А. Устимова², О.А. Федорова²

¹Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, г. Москва, Россия

²Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, г. Москва, Россия
annkramskaya@gmail.com

Для включения флуоресцентного репортера в биомолекулу существуют методы ковалентного и нековалентного мечения. Нековалентное мечение возможно благодаря образованию сильных гидрофобных и/или ионных взаимодействий между флуоресцентным маркером и биополимером. По сравнению с методами ковалентного мечения, основанным на протекании химических реакций, нековалентное включение флуорофора оказывает меньшее влияние на активность биомолекулы [1].

В ходе нашего исследования синтезирована серия стироловых красителей с варьированием донорного и акцепторного фрагментов (см. рисунок).



(А) – Структуры стироловых красителей; Спектрофотометрическое (Б) и флуориметрическое (В) титрование красителя 7а раствором ДНК тимуса теленка

Изучены фотофизические свойства красителей в свободном виде в различных растворителях и в комплексе с биомолекулами: раствором альбумина и дц-ДНК тимуса телёнка. Все производные обладают большим Стоксовым сдвигом и слабой флуоресценцией в невязких средах.

Результаты спектрофотометрического титрования с дц-ДНК показали возможность использования стироловых красителей для нековалентного мечения ДНК: сигнал флуоресценции красителя при добавлении биомолекулы показывал многократное разгорание (см. рисунок). Изучение механизма связывания красителей с ДНК осуществляли с помощью спектроскопии кругового дихроизма и определения температуры плавления комплексов.

Проведены эксперименты по нековалентному мечению *in vitro* раковых клеток. Установлена локализация заряженных стироловых красителей в митохондриях.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 21-73-20158).

1. Patonay G., Salon J., Sowell J., Strekowski L. Noncovalent labeling of biomolecules with red and near-infrared dyes // *Molecules*. 2004., V. 9., № 3., P. 40–49.

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ ЛАНТАНИДОВ С N-ДОНОРНЫМИ ЛИГАНДАМИ

**М.А. Жернаков, Н.Ю. Серов, Э.М. Гилязетдинов, И.И. Мирзаянов,
М.С. Бухаров, В.Г. Штырлин**

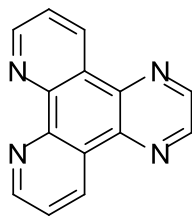
Химический институт им. А.М. Бутлерова, г. Казань, Россия

Казанский федеральный университет, г. Казань, Россия

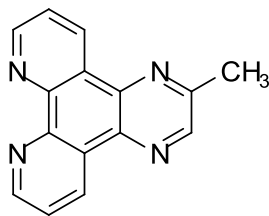
mrlambo52@gmail.com

Координационные соединения лантанидов стали интенсивно изучаться после получения первых сведений о комплексах с О-донорными лигандами (β -дикетонаты), а затем и с N-донорными лигандами, включая фенилтерпиридин (Ptpy), 1,10-фенантролин (Phen) и их аналоги. Однако, несмотря на то, что с момента открытия этих соединений прошло больше 50 лет, колоссальный потенциал их остается не использованным в полной мере, хотя они находят практическое применение в эмиссионных, магнитных и сверхпроводящих материалах, ИК-термометрии, биологических сенсорах, контрастных агентах и в терапевтической практике. Известно, что собственная эмиссия ионов лантанидов довольно слаба из-за запрещенного характера $f \rightarrow f$ переходов, поэтому для повышения эффективности эмиссии используются различные органические лиганды с сопряженной ароматической системой («антенны»). В качестве нейтральных сенситайзеров эмиссии ионов лантанидов (Ln^{3+}) используются приведенные выше ароматические N-доноры и различные их производные, каждый из которых имеет свои достоинства и недостатки. Так, комплексы с Ptpy обнаруживают более высокий квантовый выход люминесценции и более длительное время затухания эмиссии, а комплексы с лигандами фенантролинового ряда обнаруживают лучшую термическую стабильность и устойчивость к влаге воздуха [1].

В рамках данной работы с целью поиска более совершенных систем с хорошими фотофизическими и термическими параметрами комбинации уникальных свойств лиганда и иона металла были синтезированы и охарактеризованы комплексы общего состава $[\text{LnL}_2\text{Cl}_3]$ (где $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Y}$ и Yb ; $\text{L} = \text{DPQ}$ – дипиридо[3,2-f:2',3'-h]хиноксалин, MeDPQ – 2-метилдипиридо[3,2-f:2',3'-h]хиноксалин), дающие $f-f$ эмиссию соответствующего Ln^{3+} в видимой ($\text{Sm}, \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Dy}$) и ближней ИК-области спектра ($\text{Sm}, \text{Dy}, \text{Yb}$), а также $\pi-\pi^*$ эмиссию лиганда в комплексах с Gd и Y . Комплексы с Eu^{3+} , Tb^{3+} и Yb^{3+} удалось выделить в фазово-чистом состоянии и детально изучить их свойства.



DPQ



MeDPQ

Лиганды, использованные в работе

1. Sedykh A.E., Kurth D.G., Müller-Buschbaum K. Two series of lanthanide coordination polymers and complexes with 4'-phenylterpyridine and their luminescence properties // Eur. J. Inorg. Chem. 2019., V. 42., № 14., P. 4564-4571.

**СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИХ
КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ИОДЗАМЕЩЁННЫХ
ИЗО- И ТЕРЕФТАЛЕВЫХ КИСЛОТ**

А.С. Загузин^{1,2}, С.А. Адонин^{1,2}

¹*Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия*

²*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, г. Новосибирск, Россия
zaguzin@niic.nsc.ru*

Изучение металл-органических координационных полимеров (МОКП) активно продолжается на протяжении последних десятилетий. Благодаря своим уникальным свойствам они рассматриваются с точки зрения перспектив применения в сорбции и хранении газов, медицине, различных сенсорных устройствах, катализе и др. Важной задачей является поиск новых «строительных блоков» для МОКП, которые определяют как физико-химические свойства, так и области применения координационных полимеров. Можно предположить, что использование строительных блоков, способных к образованию галогенной связи, может быть перспективным подходом к решению ряда задач. Во-первых, это сорбция диiodа, представляющая интерес с точки зрения эффективного удаления радиоактивного ¹³¹I. Во-вторых, это селективная сорбция галогенорганических соединений, многие из которых (1,2-дихлорэтан, полихлорированные бифенилы и др.) являются опасными поллютантами.

В данной работе нами был синтезирован ряд МОКП на основе иодзамещенных дикарбоновых кислот – 2-иодтерефталевой (2-I-bdc), 2,5-дииодтерефталевой (2,5-I₂-bdc) и 5-иодизофталевой (5-I-ipa): [Zn₂(2-I-bdc)₂dabco] (**1**) (dabco = 1,4-диазабицикло[2.2.2]октан), [M₂(2-I-bdc)₂bpe] (M = Zn (**2**), Co (**3**)) (bpe = 1,2-бис(4-пиридил)этан), [Zn(2-I-bdc)(ThioTerPy)] (ThioTerPy = 4'-(тиофен-2-ил)-4,2':6',4''-терпиридин) (**4**), [Zn₂(2,5-I₂-bdc)₂bpe] (**5**), [Zn₂(2,5-I₂-bdc)₂bpen] (**6**) (bpen = 1,2-бис(4-пиридил)этилен), [Zn(5-I-ipa)] (**7**). Данные соединения охарактеризованы совокупностью физико-химических методов. Изучена их способность сорбировать диiod (I₂) из газовой фазы и селективность сорбции трехмерных координационных полимеров по отношению к смесям органических соединений [1–3].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ 21-73-20019.

1. Zaguzin A.S., Sukhikh T.S., Sakhapov I.F., Fedin V.P., Sokolov M.N., Adonin S.A. Zn(II) and Co(II) 3D coordination polymers based on 2-iodoterephthalic acid and 1,2-bis(4-pyridyl)ethane: structures and sorption properties // *Molecules*. 2022., V. 27., №. 4., A. 1305.

2. Zaguzin A.S., Sukhikh T.S., Kolesov B.A., Sokolov M.N., Fedin V.P., Adonin S.A. Iodinated vs non-iodinated: comparison of sorption selectivity by [Zn₂(bdc)₂dabco]_n and superstructural 2-iodoterephthalate-based metal-organic framework // *Polyhedron*. 2022., V. 212., A. 115587.

3. Zaguzin A.S., Mahmoudi G., Sukhikh T.S., Sakhapov I.F., Zhrebtsov D.A., Zubkov F.I., Valchuk K.S., Sokolov M.N., Fedin V.P., Adonin S.A. 2D and 3D Zn(II) coordination polymers based on 4'-(Thiophen-2-yl)-4,2':6',4''-terpyridine: Structures and features of sorption behavior // *J. Mol. Struct.* 2022., V. 1255., A. 132459.

ИЗУЧЕНИЕ ПРИРОДЫ НЕКОВАЛЕНТНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В ПОЛИГАЛОГЕНМЕТАЛЛАТАХ МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ

Н.А. Коробейников^{1,2}, А.Н. Усольцев¹

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

²*Новосибирский национальный исследовательский государственный университет,
г. Новосибирск, Россия
korobeynikov@niic.nsc.ru*

Для ряда р-элементов возможно формирование полигалогенметаллатов. Ключевой особенностью данного класса соединений является наличие полигалогенидного фрагмента $\{X_n\}^{m-}$, нековалентными взаимодействиями связанного с галогенидными анионными комплексами металлов. Благодаря широкому структурному разнообразию и потенциально применимым физическим свойствам данные соединения привлекают всё больший интерес исследователей [1]. Спектроскопия комбинационного рассеяния света (КР) является важным средством характеристики полигалогенидных соединений. Ранее нашими коллегами в спектрах комбинационного рассеяния иода было отмечено понижение частоты внутримолекулярных колебаний I-I при понижении температуры [2], что не наблюдается для обычных молекулярных и ковалентных кристаллов, например для ромбической серы, кремния или алмаза [3]. Этот феномен подчеркивает особенности межмолекулярных взаимодействий в кристаллах галогенов с увеличением доли межмолекулярных взаимодействий с понижением температуры, что было подтверждено расчетами.

Целью данной работы является изучение особенностей нековалентных взаимодействий в серии полигалогенидных соединений р-элементов при помощи спектроскопии комбинационного рассеяния. Ключевой особенностью спектров КР полигалогенметаллатов является значительное смещение полосы колебаний фрагмента в сторону меньших волновых чисел, что говорит о наличии значительного нековалентного взаимодействия в полученных нами соединениях. Кроме того, с целью изучения температурной зависимости частот колебаний фрагментов $\{Cl_2\}$, $\{Br_2\}$ и $\{I_2\}$ в кристаллах полигалогенидных соединений были получены спектры комбинационного рассеяния ряда полигалогенметаллатов в диапазоне температур от 5 до 300 К. При понижении температуры было обнаружено понижение частоты колебаний фрагментов $\{X_2\}$. Отмечено, что особенно сильно данный эффект проявляется в полихлорометаллатах состава $Cat_2\{[MCl_6](Cl_2)\}$ (M = Te, Pb).

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского Научного Фонда (грант № 18-73-10040).

1. Adonin S.A., Sokolov M.N., Fedin V.P. Polyhalide-bonded metal complexes: Structural diversity in an eclectic class of compounds // Coordination chemistry reviews. 2018., V. 367., P. 1–17.

2. Yushina I.D., Kolesov B.A. Interplay of intra- and intermolecular interactions in solid iodine at low temperatures: experimental and theoretic spectroscopy study: research-article // Journal of Physical Chemistry A. 2019., V. 123., № 21., P. 4575–4580.

3. Kolesov B.A. How the vibrational frequency varies with temperature // Journal of Raman Spectroscopy., 2017., V. 48., № 2., P. 323–326.

БЛОЧНЫЙ СИНТЕЗ ТРЁХЪЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ 3D-МЕТАЛЛОВ НА ОСНОВЕ 4,6-ДИ-ТРЕТ-БУТИЛ-2-НИТРОЗОФЕНОЛА

И.И. Кроткий, В.В. Носкова, С.Н. Любченко, И.Н. Щербаков
Южный федеральный университет, г. Ростов-на-Дону, Россия
krotky@sfedu.ru

Данная работа посвящена управляемому синтезу полиядерных координационных соединений на основе соответствующих моноядерных прекурсоров 3d-металлов, с целью получения трёхъядерных гомо- и гетерометаллических соединений состава $[ML_3]M_2^{2+}[ML_3]$ ($M, M_2 = Mn^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}$).

Были синтезированы координационные соединения состава $(HNEt_3)[ML_3]$ ($M = Mn^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}$, HL = 4,6-ди-трет-бутил-2-нитрозофенол, Et = этил) для последующего их использования в качестве «строительных блоков» при синтезе полиядерных структур. Их строение было установлено методами ИК-, ЯМР-спектроскопии и РСА.

В анионных комплексах типа $[ML_3]^-$ ион металла M координируется лигандами в монодепротонированной форме через фенолятный атом кислорода и атом азота нитрозогруппы (см. рисунок 1).

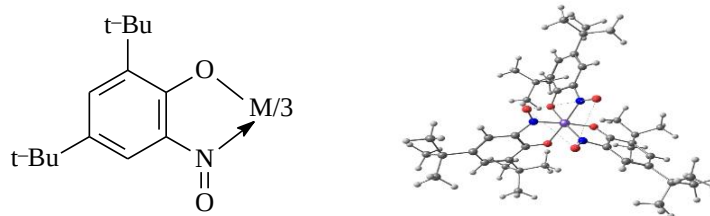


Рис.1. Структура комплекса $[ML_3]^-$, где $M = Mn^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}$

Полученные комплексы представляют собой *facial*-изомеры, стабилизированные многоцентровой водородной связью NH триэтиламмония и атомами кислорода нитрозогрупп. Такая ориентация лигандов в координационной сфере M позволяет другому металлу (M_2) координировать два моноядерных комплекса через 3 атома кислорода (ЗО-донорный фрагмент), с образованием гетеро-полиядерных координационных соединений с псевдооктаэдрической координационной сферой иона M_2 (см. рисунок 2).

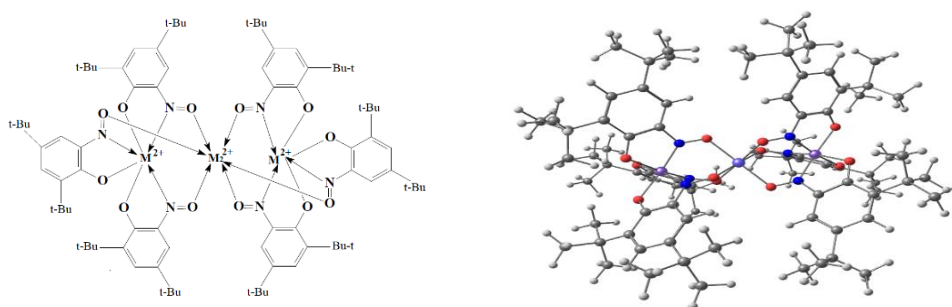


Рис. 2. Структура трёхъядерного комплекса типа $[ML_3]M_2^{2+}[ML_3]$

Для всех комплексных соединений было проведено квантово-химическое моделирование в рамках теории функционала плотности (DFT). Данные комплексные соединения представляют большой интерес для развития координационной химии и магнетохимии.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 22-23-00956.

ЦИКЛОМЕТАЛЛИРОВАННЫЕ КОМПЛЕКСЫ РУТЕНИЯ(II)
С РАЗЛИЧНЫМИ 2-АРИЛ-АЗОЛАМИ

М.А. Лаврова, С.А. Мишурунский, М.А. Сиротин, С.А. Верзун, В.Д. Долженко
Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, г. Москва, Россия
mariia.lavrova@chemistry.msu.ru

Полипиридиновые комплексы рутения(II) имеют обширную область применения: они используются в фотокатализе, в качестве красителей в ячейках Гретцеля, как противораковые препараты, Red-Ox медиаторы. Циклометаллированные комплексы обладают повышенной устойчивостью за счёт наличия ковалентной связи металл-углерод. Однако при введении в комплекс такого фрагмента изменяются его фотофизические и электрохимические свойства. Поэтому анализ факторов, влияющих на свойства комплексов, является актуальной задачей. Одним из подходов к поиску новых красителей служит варьирование донорно-акцепторной природы заместителей в циклометаллирующих лигандах.

Ранее в нашей лаборатории была исследована серия комплексов состава $[RuL(dmdcbp)_2]PF_6$, где dmdcbp = диметилвый эфир 4,4'-дикарбокси-2,2'-бипиридина, а L = 1-фенил-2-(n-R-фенил)бензимидазол, где n-R = 4-H, 4-F, 4-Cl, 4-NO₂, 4-CN, 4-CH₃, 3,4-(CH₃)₂, 4-NMe₂, 3,4-(OMe)₂. Мы варьировали заместитель в арильном фрагменте бензимидазола, с которым рутений связан ковалентно, и при этом выбирали заместители с разным характером воздействия на электронную структуру лиганда (π- и σ- доноры и акцепторы). Оказалось, что увеличение донорности заместителя сдвигает полосы поглощения в более красную область и понижает окислительно-восстановительный потенциал пары Ru^{3+}/Ru^{2+} , что благоприятно для фотокаталитического применения этих комплексов [1]. Однако, в то же время, из-за увеличения разницы в электронной плотности в арильном и бензимидазольном фрагментах, увеличивается вклад внутрилигандного переноса энергии, который является нежелательным. Кроме того, в некоторых случаях, сильно донорный или сильно акцепторный заместитель радикально меняет электронное строение всего комплекса, вследствие чего происходит немонокотное изменение свойств.

Чтобы избежать этого явления, мы решили ввести в бензимидазольный фрагмент донорный заместитель и сравнить полученные комплексы с уже исследованными. Синтезирована серия комплексов с 1-бензил-2-арил-5-метилбензимидазолами, где в арильном фрагменте находятся аналогичные предыдущим исследованиям заместители.

Кроме того, были получены комплексы, структура которых отличается от ранее исследованных заменой гетероатома – азота на кислород. Такая замена не только приводит к изменениям в электронной структуре комплекса, но и упрощает синтез лиганда.

Исследованы оптические и электрохимические свойства полученных комплексов методами спектроскопии поглощения, люминесцентной спектроскопии, циклической вольтамперометрии. Проведено квантово-химическое моделирование для интерпретации полученных результатов и оценки вклада внутрилигандного переноса в возбужденное состояние комплексов.

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

ДИАКСИАЛЬНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ПОРФИРИНАТА ОЛОВА(IV) С КОНТРОЛИРУЕМЫМИ ФЛУОРЕСЦЕНТНЫМИ СВОЙСТВАМИ

И.С. Лебедев, А.Е. Лихонина, Н.Ж. Мамардашвили

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

lis@isc-ras.ru

Порфирилаты олова(IV), благодаря высокой устойчивости и доступности, представляют особый интерес для создания на их основе функциональных материалов с заранее заданными практически полезными свойствами. Хотя способность порфирилатов олова(IV) к флуоресценции выражена слабо ($\Phi \approx 0,03\text{--}0,05$), их спектрально-флуоресцентные свойства можно существенно модифицировать с помощью экстраординации различных лигандов-флуорофоров.

В настоящей работе представлена методика синтеза аксиально-координированных триад на основе дигидрокси-5,15-дифенил-10, 20-ди(4-пиридил)-порфирина олова(IV) и производных флуоресцеина, а также анализ спектрально-флуоресцентных свойств полученных соединений. Реакцией комплексообразования с пятикратным избытком хлорида олова(II) из исходного 5,15-дифенил-10, 20-ди(4-пиридил)-порфирина был получен дигидрокси-5,15-дифенил-10, 20-ди(4-пиридил)-порфирилат олова(IV), который в дальнейшем использовался для синтеза *транс*-диаксиальных комплексов с производными флуоресцеина (см. рисунок, а). Выход конечных продуктов составлял 60–80%. Полученные соединения были идентифицированы с помощью ЭСП, МС и ^1H ЯМР.

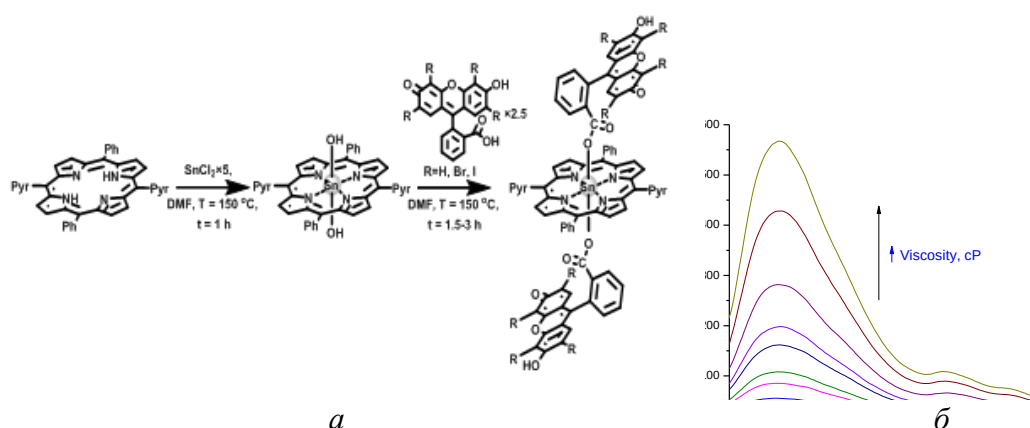


Схема синтеза диаксиальных комплексов порфирина олова(IV) (а) и зависимость интенсивности флуоресценции от вязкости среды (б)

Методами флуоресцентной спектроскопии для полученных *транс*-диаксиальных комплексов были изучены зависимости интенсивности флуоресценции от температуры, вязкости и кислотности среды. Анализ спектральных данных позволяет заключить, что для исследуемых соединений характерно тушение флуоресценции при повышении температуры, существенное возгорание при повышении вязкости (см. рисунок, б) в слабо полярных средах, а также высокая чувствительность к кислотности среды ($\text{C}_{\text{H}^+/\text{OH}^-} = 10^{-6}\text{--}10^{-7}$ моль/л), что свидетельствует о возможности применения полученных комплексов в качестве молекулярных устройств с контролируемыми спектрально-флуоресцентными свойствами.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (№ 075-15-2021-579) с привлечением оборудования центра коллективного пользования «Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований».

ПОЛУЧЕНИЕ pH-ЧУВСТВИТЕЛЬНОГО СЕМЕЙСТВА КОМПЛЕКСОВ $\{Mo_6I_8\}$ С H_2O И ОН-ЛИГАНДАМИ И ИЗУЧЕНИЕ ИХ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ*М.В. Марчук, Ю.А. Воротников, М.А. Шестопалов**Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, г. Новосибирск, Россия
marchuk@niic.nsc.ru*

Как известно, одной из особенностей октаэдрических галогенидных кластерных комплексов молибдена $[\{Mo_6X_8\}L_6]^n$ ($X = Cl, Br, I$ - внутренние лиганды; L = апикальные лиганды органической/неорганической природы) является ярко выраженная люминесценция в красной и ближней ИК области спектра. Кроме того, отмечается их высокая фотостабильность, квантовый выход и время жизни люминесценции, благодаря чему такие соединения могут быть применимы в различных методах люминесцентного анализа. Однако на сегодняшний день природа люминесценции таких комплексов изучена в малой степени. Полученные в данной работе pH-чувствительные комплексы $\{Mo_6I_8\}$ с H_2O и ОН-лигандами являются удобными объектами для изучения влияния различных факторов (плотность упаковки и электроноакцепторность лигандов) на оптические свойства ввиду их схожего лигандного окружения, а также возможности протонировать/депротонировать лиганды путем изменения pH раствора.

Так, в данной работе были получены катионные кластерные комплексы состава $[\{Mo_6I_8\}(H_2O)_4(OH)_2](An)_2 \cdot nH_2O$ ($An = NO_3^-$, $n = 3$; $An = OTs^-$ (п-толуолсульфонат), $n = 2$), $[\{Mo_6I_8\}(H_2O)_6](An)_4 \cdot nH_2O$ ($An = NO_3^-$, $n = 2$, $An = OTs^-$ $n = 0$, $An = ClO_4^-$ $n = 2$) и нейтрально заряженный $[\{Mo_6I_8\}(H_2O)_2(OH)_4] \cdot 12H_2O$. Для расширения ряда нейтральных комплексов были также получены $[\{Mo_6I_8\}(H_2O)_2(OH)_4] \cdot nH_2O$ ($n = 2, 14$) [1]. Сравнение твердотельной люминесценции показало, что при переходе от нейтральных комплексов к катионным наблюдается гипсохромный сдвиг максимума люминесценции. Кроме того, при уменьшении плотности упаковки вещества интенсивность люминесценции возрастает.

При исследовании оптических свойств соединений в водном растворе было обнаружено, что создание кислой среды приводит к протонированию ОН-лигандов, в результате чего образуется катион $[\{Mo_6I_8\}(H_2O)_6]^{4+}$. В случае щелочной среды в растворе образуется кластерный анион $[\{Mo_6I_8\}(OH)_6]^{2-}$. При этом, аналогично твердотельным экспериментам, по мере увеличения количества H_2O -лигандов происходит возрастание интенсивности люминесценции со сдвигом максимума в коротковолновую область спектра.

Также, каждый спектр люминесценции был разложен на составляющие его компоненты при помощи функции Гаусса. Анализ полученных результатов показал, что уменьшение плотности упаковки вещества и увеличение количества электроноакцепторных лигандов (H_2O) в структуре приводят к возрастанию вклада коротковолновой компоненты спектра, что в свою очередь способствует наблюдаемому гипсохромному сдвигу максимума эмиссии и возрастанию интенсивности люминесценции.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 19-73-20109.

1. Marchuk M.V., Vorotnikova N.A., Vorotnikov Y.A., Kuratieva N.V., Stass D.V., Shestopalov M.A. Optical properties regularities in the family of $\{Mo_6I_8\}$ aquahydroxo complexes // Dalton Trans. 2021., V. 50., № 25., P. 8794–8802.

3-ТИЕНИЛ- И ФЕНИЛЗАМЕЩЕННЫЕ СУБФТАЛОЦИАНИНЫ БОРА: ИЗУЧЕНИЕ СПЕКТРАЛЬНЫХ СВОЙСТВ

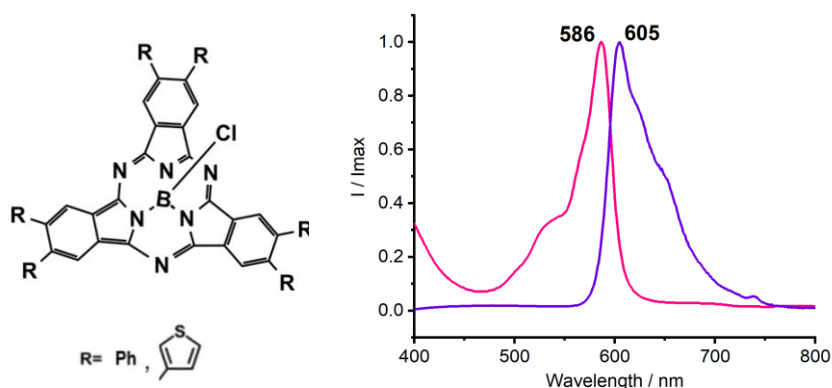
А.А. Петухова, Т.В. Дубинина, Н.Е. Борисова

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, г. Москва, Россия
arisha.petukhova@mail.ru*

Субфталоцианины бора – макроциклические соединения с 14 π -электронной системой сопряжения. За счет конической формы молекулы субфталоцианины практически не склонны к агрегации при растворении в органических растворителях. Это выгодно отличает их от плоских тетрапиррольных аналогов (порфиринов, фталоцианинов). Благодаря интенсивному поглощению и яркой флуоресценции субфталоцианины бора представляют интерес для органической электроники. Введение периферических заместителей позволяет управлять положением максимумов поглощения/флуоресценции. Объектами исследования являлись фенил- и 3-тиенил-замещенные по периферии макрокольца субфталоцианины бора.

Наблюдалось смещение максимумов поглощения (587 и 592 нм) и флуоресценции (598 и 606 нм) в более длинноволновую область при переходе от фенилзамещенного к тиенилзамещенному субфталоцианину. Предположительно, данная зависимость возникает из-за введения донорного гетероароматического заместителя, которое приводит к дестабилизации энергий МО и уменьшению энергетической щели между ВЗМО и НСМО. Определены квантовые выходы флуоресценции для данных комплексов, которые составили 14% и 17% для тиенил-замещенного и фенилзамещенного соответственно.

Изучена кинетика реакции раскрытия субфталоцианинового кольца под действием фторида тетрабутиламмония. Наблюдалось обесцвечивание раствора субфталоцианина. Показано, что реакция проходит менее чем за 5 мин. Методом изомольных серий определено стехиометрическое соотношение компонентов образующегося комплекса субфталоцианина с фтором, которое составило 1:1.



Структурная формула субфталоцианина бора (слева), спектры поглощения и люминесценции ($\lambda_{\text{ex}} = 369$ нм) (справа)

Работа выполнена при финансовой поддержке – грант РФФИ 21-33-70004 мол_а_мос.

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА ЛАНТАНОИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ С БЕНЗОФЕНАНТРОЛИНОВЫМИ ЛИГАНДАМИ

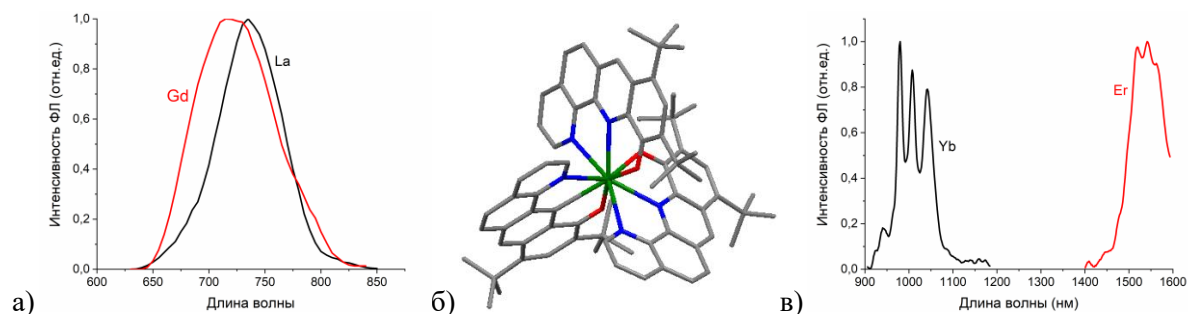
**С.К. Полякова, Т.В. Балашова, М.В. Арсеньев, Р.В. Румянцев,
В.А. Ильичев, М.Н. Бочкарев**

*Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН,
г. Нижний Новгород, Россия
spqrzl6968@gmail.com*

Органические производные лантаноидов представляют значительный интерес для исследователей, занимающихся поиском новых эффективных эмиссионных материалов, что обусловлено уникальным свойством ионов Ln^{3+} генерировать узкополосную эмиссию f-f-переходов. Наиболее часто используемыми лигандами для построения комплексов лантаноидов являются лиганды N^O-хелатного типа, в частности 10-гидроксibenзохиолин. Комплексы лантаноидов с оксибензохиолиновыми лигандами обладают высокими фото- и электролюминесцентными свойствами [1]. В попытке разработать новые люминесцентные материалы был осуществлен синтез структурного аналога 10-гидроксibenзохиолина, имеющего расширенную π -систему, 8,10-ди-трет-бутилбензо[b][1,10]фенантролин-11-ола (Hbphen) и ряда комплексов лантаноидов (La, Gd, Sm, Er и Yb) на его основе по реакциям лиганда с силиламидами производными соответствующих лантаноидов.

Согласно данным PCA комплексы Sm, Yb и Er изоструктурны. Атом металла координирован тремя тридентатно связанными лигандами через атомы кислорода и азота, причем два лиганда практически плоские, в свою очередь третий лиганд значительно отклоняется от плоскости.

В спектрах фотолюминесценции комплексов гадолиния и лантана присутствуют полосы лиганд-центрированной люминесценции с $\lambda_{\text{em}} = 600\text{--}750$ нм. Комплексы эрбия и иттербия обнаружили металл-центрированную фотолюминесценцию ионов Er^{3+} и Yb^{3+} как в растворе, так и в твердом состоянии.



Спектры ФЛ комплексов Gd и La (а), молекулярная структура $\text{Er}(\text{bphen})_3$ (б) и ФЛ комплексов Yb и Er (в), $\lambda_{\text{ex}} = 405$ нм

Полученные результаты дают основания для дальнейшего изучения фотофизических свойств полученных оксибензофенантролиновых комплексов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ № 22-23-00547.

1. Balashova T.V., Polyakova S.K., Ilichev V.A., Kukinov A.A., Rumyantsev R.V., Fukin G.K., Grishin I.D., Yablonskiy A.N., Shestakov A.F., Bochkarev M.N. Newluminescent 10-oxybenzoquinolate // Journal of Rare Earths. 2022.

ИОДИДНЫЕ КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ВИСМУТА С МЕДЬЮ, СЕРЕБРОМ: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ТЕРМОХРОМНЫЕ СВОЙСТВА

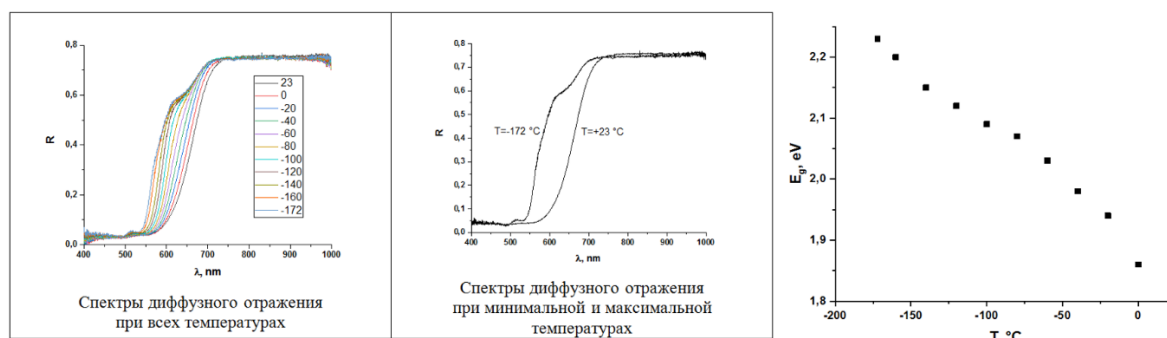
И.А. Шенцева, А.Н. Усольцев

*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, г. Новосибирск, Россия
irina.shents@gmail.com*

Иодидные комплексы постпереходных элементов имеют относительно узкие оптические запрещенные зоны, что позволяет применять их в фотоэлектрических устройствах [1]. К сожалению, эффективность фотовольтаических элементов на основе галогенидов висмута остается низкой из-за больших запрещенных зон, далеких от идеального значения 1,34 эВ [2]. Перспективным способом изменения оптических свойств галогенидных комплексов висмута является введение дополнительных металлов.

Количество сообщений о термохромизме галогенметаллатов пока ограничено. Для иодидных комплексов Bi(III) изменение цвета при охлаждении было описано около 10 лет назад [3]. Исследования термически зависимого оптического поведения весьма желательны с точки зрения дальнейшего прогресса в этой области.

В данной работе рассматриваются синтетические особенности серии новых гомо- и гетерометаллических комплексных соединений. Обсуждаются структурные особенности, оптические свойства и термическая стабильность полученных соединений. Исследовано термохромное поведение гетерометаллических иодидных комплексов висмута с медью, серебром, оптические спектры которых были измерены в диапазоне температур от -172 до 23 °С, что позволило установить зависимости ширины запрещенной зоны от температуры, для примера это показано на рисунке.



Термохромизм для соединения $(1,4\text{-MePy})_{2n}[\{\text{Bi}_2\text{Cu}_2\text{I}_{10}\}_n]$

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 21-73-00192.

1. Bi L.Y., Hu Y.Q., Li M.Q., Hu T.L., Zhang H.L., Yin X.T. et al. Two-dimensional lead-free iodide-based hybrid double perovskites: crystal growth, thin-film preparation and photocurrent responses // J. Mater. Chem. A. 2019., V. 7., I. 34., P. 19662–19667.
2. Rühle S. Tabulated values of the Shockley–Queisser limit for single junction solar cells // Sol. Energy. 2016., V. 1., I. 130., P. 139–147.
3. Tershansy M.A., Goforth A.M., Gardinier J.R., Smith M.D., Peterson L., zur Loye H.C. Solvothermal syntheses, high- and low-temperature crystal structures, and thermochromic behavior of $[1,2\text{-diethyl-3,4,5-trimethyl-pyrazolium}]_4[\text{Bi}_4\text{I}_{16}]$ and $[1,10\text{-phenanthroline}][\text{BiI}_4] \cdot (\text{H}_2\text{O})$ // Solid State Sci. 2007., V. 9., I. 5., P.410–420.

КАРБОКСИЛАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С 1,4-ДИАЗА-1,3-БУТАДИЕНОВЫМИ ЛИГАНДАМИ

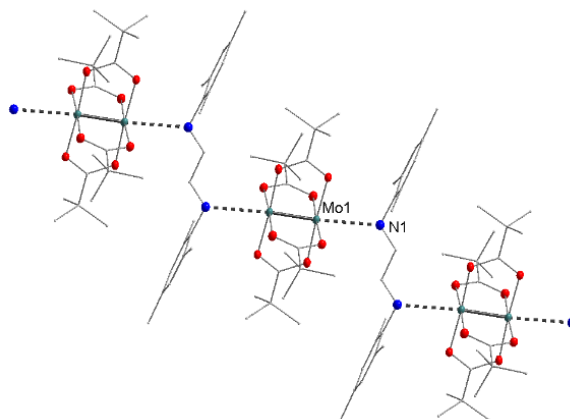
*Д.С. Ямбулатов, С.А. Николаевский, Ю.К. Воронина, Н.Н. Ефимов,
К.А. Бабешкин, М.А. Кискин, И.Л. Ерёмченко*

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

1,4-Диаза-1,3-бутадиеновые лиганды являются редокс-активными, так как могут обратимо принимать до двух электронов, образуя при этом радикал (один электрон) или дианион (два электрона). Комплексы редокс-активного лиганда и металла с переменной степенью окисления могут обладать переключаемыми физическими свойствами. Обратимый переход электрона с металла на лиганд называется редокс-изомерным переходом, а сами комплексы – редокс-изомерами, их синтез является нетривиальной задачей и в настоящее время [1].

Карбоксилатные анионы позволяют управлять составом и геометрией металлоостова, что делает их перспективными в выборе объектов для конструирования новых материалов [2].

Целью данной работы был синтез комплексных соединений, содержащих катион редокс-активного переходного металла ($\text{Fe}^{2+/3+}$, $\text{Co}^{2+/3+}$, $\text{Cu}^{1+/2+}$, $\text{Mo}^{2+/n+}$), 1,4-диаза-1,3-бутадиеновый лиганд, анионы карбоновых кислот (триметилацетатный и фууроатный), а также изучение их строения и магнитных свойств. По нашему мнению, подобные объекты будут обладать переключаемыми свойствами или иметь необычное строение (см. рисунок). Результаты работы будут обсуждены в рамках доклада.



ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕДИ И ЦИНКА И ПРЕКУРСОРОВ НАНОМАТЕРИАЛОВ

В.Е. Бовыка, Е.О. Андрийченко, В.И. Зеленов, А.А. Петренко, В.Ю. Рябчун

Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия

bovyka@bk.ru

Ранее в нашей лаборатории был получен ряд координационных соединений d- и f-элементов с различными N- и O-содержащими лигандами [1–4].

Целью данной работы является оптимизация условий синтеза карбоксилатов меди, используемых в качестве прекурсоров наноматериалов, а также соединений меди и цинка с амбидентатным лигандом, содержащим несколько координационных центров различной жесткости и являющимся перспективным биологически активным веществом с нулевыми расчетными рисками токсичности по данным OSIRIS.

В рамках данной работы нами были исследованы зависимости свойств синтезированных соединений от ряда параметров – таких как плотность электрического тока, состав реакционной среды и скважность процесса. С помощью методов химического и спектрального анализа (ИК- и электронная спектроскопия, ЭПР-спектроскопия) установлены состав и возможные структуры синтезированных соединений.

На втором этапе данной работы синтезированные комплексные соединения подвергались термолизу. Условия термолиза (время и температура) были подобраны на основании ряда предварительных экспериментов. Установлено, что, например, для карбоксилатов меди оптимальная температура разложения составляет 400 °С. При более высокой температуре возможно спекание образующихся частиц.

Методом растровой электронной микроскопии установлено, что морфология образующихся частиц в значительной мере зависит от выбора метода синтеза и состава среды. Еще более интересным фактом является то, что свойства поверхности также в высокой степени зависят от указанных параметров. Всё вышеизложенное позволяет рассчитывать, что метод электрохимического синтеза при соответствующем подборе растворителя позволит получать прекурсоры наноматериалов с заранее заданными свойствами.

Работа выполнена с использованием оборудования НОЦ «Диагностика структуры и свойств наноматериалов» ЦКП КубГУ, а также ЦКП «Эколого-аналитический центр системных исследований, математического моделирования и экологической безопасности Юга России» КубГУ.

1. Зеленов В.И., Андрийченко Е.О., Ектова Е.О., Бовыка В.Е. Патент РФ № 2711449 Способ получения координационного соединения цинка с пиколиновой кислотой.

2. Зеленов В.И., Андрийченко Е.О., Синецкая Л.В., Бовыка В.Е. Патент РФ № 2702119. Способ получения тетра-1,10-фенантролин-μ2-фумарат-димеди(II) хлорида.

3. Андрийченко Е.О., Зеленов В.И., Беспалов А.В., Бовыка В.Е., Буков Н.Н. Электрохимический синтез и исследование комплексных соединений меди(II) и цинка(II) с никотиновой и пиколиновой кислотами // Журнал общей химии. 2021., Т. 91., № 9., С. 1416–1425.

4. Бовыка В.Е., Зеленов В.И., Андрийченко Е.О., Петренко А.А. Синтез и исследование комплексных соединений цинка с некоторыми органическими лигандами // XXVIII Международная Чугаевская конференция по координационной химии. 2021., С. 239–239.

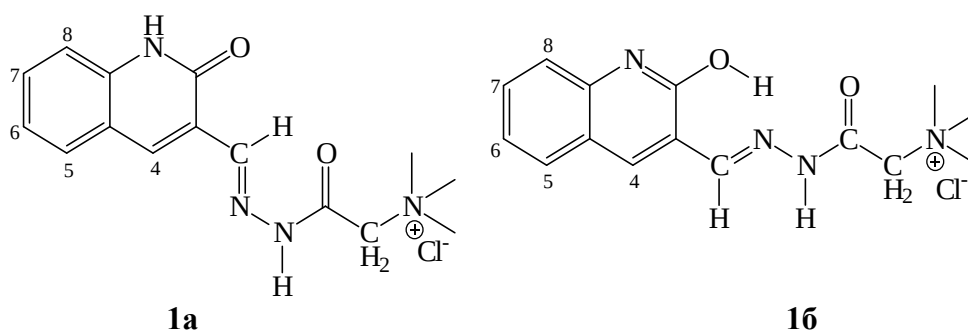
СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ НА ОСНОВЕ АЦИЛГИДРАЗОНА – ПРОДУКТА КОНДЕНСАЦИИ 2-ОКСО-3-ФОРМИЛХИНОЛОНА И РЕАКТИВА ЖИРАРА Т

С.А. Бородин, Ю.П. Туполова, Л.Д. Попов, К.Б. Гишко, И.Н. Щербаков

Южный федеральный университет, г. Ростов-на-Дону, Россия

saborod@list.ru

При взаимодействии 2-оксо-3-формилхинолина с ацетгидразидом триметиламмония хлорида (водный раствор которого известен в качестве реактива Жирара Т) получен гидразон **1**, который, согласно данным ЯМР-спектроскопии и квантово-химическим расчетам, в растворе ДМСО существует в виде двух таутомерных форм **1a** и **1б** (см. рисунок).



Таутомерные формы гидразона **1** в растворе ДМСО

Взаимодействие ацилгидразона **1** с перхлоратами Zn(II), Cu(II), Mn(II), Ni(II) и Co(II) в метаноле приводит к водорастворимым комплексам $[M(HL)OCH_3]ClO_4$ ($M = Zn^{2+}$ (**2**), Cu^{2+} (**3**)) и $[M(HL)(H_2L)](ClO_4)_3$ ($M = Mn^{2+}$ (**4**), Ni^{2+} (**5**), Co^{2+} (**6**)), где HL – монодепротонированная форма лиганда. Монодепротонированный характер соединения **1** в комплексе **2** подтверждают результаты ЯМР-спектроскопии металлохелата **2**, полученного на основе перхлората Zn(II). По сравнению со спектром гидразона **1**, в области слабого поля зарегистрирован сигнал не от двух, а только от одного подвижного протона (13,34 м.д.). Кроме того, происходит заметное смещение сигналов от протонов CH_2 - и CH_3 - групп в область сильного поля (на 0,82 и 0,16 м.д. соответственно). Наличие перхлорат-ионов в комплексах подтверждается присутствием в ИК-спектрах соединений **2–6** высокоинтенсивной полосы поглощения в диапазоне 1150–1050 cm^{-1} .

Детальная информация о строении координационных узлов в комплексах **3** ($M = Cu(II)$), **4** ($M = Mn(II)$), **5** ($M = Ni(II)$) получена при исследовании соединений методом рентгеновской спектроскопии поглощения (анализ XANES и EXAFS K-краев поглощения металлов). При взаимодействии гидразона **1** с перхлоратами Cu(II) и Zn(II) образуются комплексы состава 1:1 (металл-лиганд) типа **2–3**, в то время как реакция с перхлоратами Mn(II), Ni(II), Co(II) приводит к образованию несимметричных металлохелатов состава 1:2 (металл : лиганд) типа **4–6** с псевдо-октаэдрическим строением хелатного узла, в которых две молекулы лиганда находятся в разных таутомерных формах – хинолоновой и монодепротонированной оксихинолиновой.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 20-33-90173).

КОМПЛЕКСЫ ЦИНКА(II) НА ОСНОВЕ ГАЛОГЕНЗАМЕЩЕННЫХ
N-[2-(ФЕНИЛИМИНОМЕТИЛ)ФЕНИЛ]-4-МЕТИЛБЕНЗОЛСУЛЬФАМИДА

А.С. Бурлов¹, Ю.В. Кощенико¹, М.С. Милутка¹, В.Г. Власенко², Н.И. Макарова¹,
В.А. Лазаренко³, А.Л. Тризуб³, А.А. Колодина¹, А.А. Зубенко⁴,
А.В. Метелица¹, А.Н. Гусев⁵

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

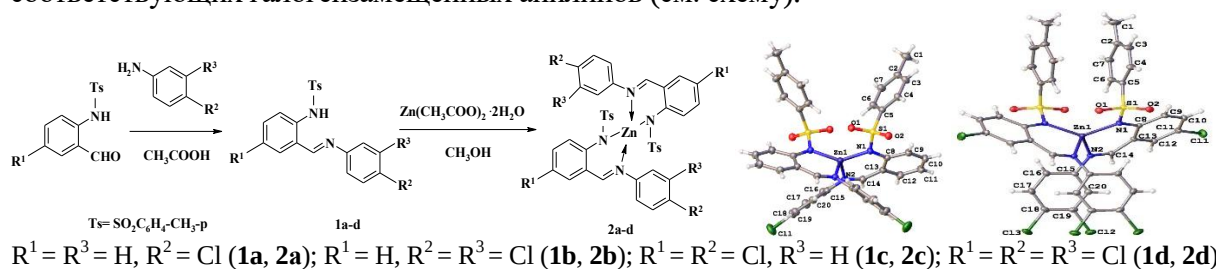
²НИИ физики Южного федерального университета, г. Ростов-на-Дону, Россия

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

⁴Северо-Кавказский зональный научно-исследовательский ветеринарный институт,
г. Новочеркасск, Россия

⁵Крымский федеральный университет им. В.И. Вернадского, г. Симферополь, Россия
anatoly.burlov@yandex.ru

Синтезирован новый ряд азометиновых соединений 2-(N-тозиламино)бензальдегида и 5-хлор-2-(N-тозиламино)бензальдегида с хлорзамещенными анилинами и их комплексов цинка(II), структура которых определена методами элементного анализа, ИК, ¹H ЯМР. Азометиновые соединения **1a-d** получали конденсацией в ледяной уксусной кислоте 2-(N-тозиламино)бензальдегида или 5-хлор-2-(N-тозиламино)бензальдегида и соответствующих галогензамещенных анилинов (см. схеме).



Синтез азометинов **1a-d** и комплексов цинка(II) **2a-d**, молекулярная структура **2a** и **2d**

Локальное атомное строение ближайшего атомного окружения ионов цинка в комплексах **2a-d** установлено по данным рентгеновской спектроскопии поглощения из анализа XANES и EXAFS Zn K-краев поглощения. Установлено, что ближайшее окружение ионов цинка во всех комплексах **2a-d** очень близко и состоит из четырех атомов азота со средними расстояниями $\text{Zn} \cdots \text{N}$ около 1,92 Å, $\text{Zn} \cdots \text{N}$ около 2,01 Å. Полученные результаты хорошо согласуются с данными РСА для **2a** и **2d** (см. рисунок).

Проведено изучение фотолюминесцентных (ФЛ) свойств комплексов цинка(II) в растворе хлористого метилена и в твердом виде. Комплексы цинка имели максимумы ФЛ при 488–509 нм (р) и 499–520 (т), полученные значения квантовых выходов ФЛ в твердом виде (0,2–0,5) оказались почти на порядок выше, чем в растворе (0,03–0,05).

Изучена биологическая активность азометинов и комплексов цинка. Наибольшей антибактериальной активностью обладали азометины **1a**, **1b** и **1d**, но их активность в 2 раза слабее активности препарата сравнения фуразолидона. В случае комплексов протистостатическая активность комплекса цинка с азометином 5-хлор-2-(N-тозиламино)бензальдегида с 4-хлоранилином **2c** была в 2 раза выше активности толтразурила. Изучена термическая устойчивость комплексов цинка(II).

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (Государственное задание в области научной деятельности Южного Федерального университета, проект 0852-2020-0031).

КОМПЛЕКСЫ ДВУХВАЛЕНТНЫХ Cu, Ni, Co, Zn, Pd (4Z)-4-[(2-ФУРИЛМЕТИЛАМИНО)МЕТИЛЕН]-5-МЕТИЛ-2-ФЕНИЛПИРАЗОЛ-3-ОНА

В.Г. Власенко¹, А.С. Бурлов², М.С. Милутка², Ю.В. Коцценко², А.И. Ураев²,
В.А. Лазаренко³, Н.И. Макарова², А.В. Метелица², А.А. Зубенко⁴, Д.А. Гарновский⁵

¹НИИ физики Южного федерального университета, г. Ростов-на-Дону, Россия

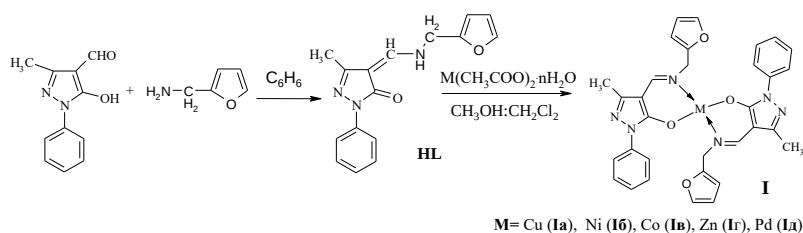
²НИИ физической и органической химии Южного федерального университета,
г. Ростов-на-Дону, Россия

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

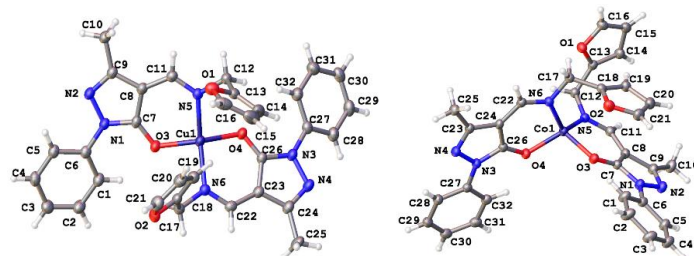
⁴Северо-Кавказский зональный научно-исследовательский ветеринарный институт,
г. Новочеркасск, Россия

⁵Южный научный центр РАН, г. Ростов-на-Дону, Россия
v_vlasenko@rambler.ru

Синтетическое манипулирование и функционализация пиразольного каркаса лигандных систем способствует получению большого числа разнообразных типов координационных узлов в комплексных соединениях металлов на их основе, что позволяет проследить изменения физико-химических свойств в зависимости от состава и структуры. С этой целью, в настоящей работе мы сообщаем о синтезе, кристаллическом строении, спектральных свойствах и биологической активности нового пиразолсодержащего основания Шиффа (4Z)-4-[(2-фурилметиламино)метилена]-5-метил-2-фенилпиразол-3-она и комплексов Cu, Ni, Co, Zn, Pd на его основе (см. схему).



Строение HL и комплексов металлов изучено методами С, Н, N-элементного анализа, ИК-спектроскопии, магнетохимических измерений и квантовой химии. Кристаллическая структура комплексов меди(II) и кобальта(II) определена методом РСА (см. рисунок). Показано, что два депротонированных лиганда хелатно координированы к ионам металла атомом азота иминогруппы и кислорода гидроксильной группы лиганда. Геометрия окружения иона меди(II) соответствует искаженному плоскому квадрату, тогда как ион кобальта(II) находится в искаженном тетраэдрическом окружении. Исследованы фотолуминесцентные свойства HL и комплексов металлов в растворе дихлорметана, а также их биологическая активность.



Молекулярная структура комплексов меди(II) **Ia** и кобальта(II) **Ib**

Исследование выполнено при финансовой поддержке Южного федерального университета (Внутренний грант ЮФУ на выполнение научного исследования проект № ВнГр-07/2020-01-ИФ).

**СИНТЕЗ И ПРОСТРАНСТВЕННОЕ СТРОЕНИЕ СЕРЕБРОСОДЕРЖАЩИХ
МОНОМЕРОВ НА ОСНОВЕ НЕНАСЫЩЕННЫХ
МОНО- И ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ**

А.О. Зарубина, И.Е. Уфлянд, В.А. Жинжило

*Южный федеральный университет, г. Ростов-на-Дону, Россия
karginova@sfedu.ru*

Характерными признаками, позволяющими надежно идентифицировать металлосоодержащие мономеры (МСМ) как особый класс координационных соединений, являются наличие координационно-связанного металла и кратных связей для полимеризации или функциональных групп, которые могут участвовать в реакциях поликонденсации. К настоящему времени благодаря усилиям специалистов в различных областях, таких как координационная, полимерная, бионеорганическая и аналитическая химия, фотохимия, катализ и др., были достигнуты значительные успехи в этой области координационной химии. Знание о влиянии химической структуры непердельного лиганда и природы ионов металлов на эффективность полимеризации МСМ позволяет целенаправленно варьировать функциональные характеристики образующихся металлополимеров. Проблема влияния непердельного лиганда на физико-химические свойства, структуру и реакционную способность МСМ в настоящее время находится в стадии разработки. Эту проблему, как и многие другие проблемы химии МСМ, целесообразно исследовать с позиций отдельных классов МСМ. Наиболее подробные исследования МСМ проведены на примере непердельных карбоксилатов металлов, простейшими представителями которых являются акрилаты металлов [1]. Карбоксилатные комплексы обладают чрезвычайно богатым химическим составом, в основном, благодаря различным способам координации, проявляемым карбоксилатными группами, и их интересной пространственной архитектуре.

Целью данной работы являлся синтез новых серебросодержащих мономеров на основе непердельных моно- и дикарбонновых кислот, исследование их строения и термических свойств.

Серебросодержащие мономеры синтезированы одностадийным методом-взаимодействием нитрата серебра и ненасыщенной моно- или дикарбонновой (акриловая, коричная, малеиновая, итаконовая, фумаровая, транс, транс-муконовая, пропаргиловая, ацетилендикарбонновая, 4-пентиновая) кислоты в водной среде. Изучение термических свойств полученных МСМ показало, что их термолиз протекает в три стадии: дегидратация, термическая полимеризация и декарбоксилирование образующегося металлополимера, которые в ряде случаев перекрываются. Конечным продуктом термолиза МСМ являются металлополимерные нанокомпозиты со структурой «ядро-оболочка», в которой металлическое ядро окружено бескислородной полимерной оболочкой. Образовавшиеся нанокомпозиты изучены методами элементного анализа, ИК-спектроскопии, РФА, СЭМ и ПЭМ высокого разрешения.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, грант № 22-13-00260.

1. Uflyand I.E., Dzhardimalieva G.I. Nanomaterials preparation by thermolysis of metal chelates. Cham: Springer. 2018., 458 p.

АКТИВАЦИЯ МАЛЫХ МОЛЕКУЛ ПРОИЗВОДНЫМИ МЕТАЛЛОВ 13 ГРУППЫ С БИС(ИМИНО)АЦЕНАФТЕНОВЫМИ ЛИГАНДАМИ

Т.С. Копцева, И.Л. Федюшкин

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

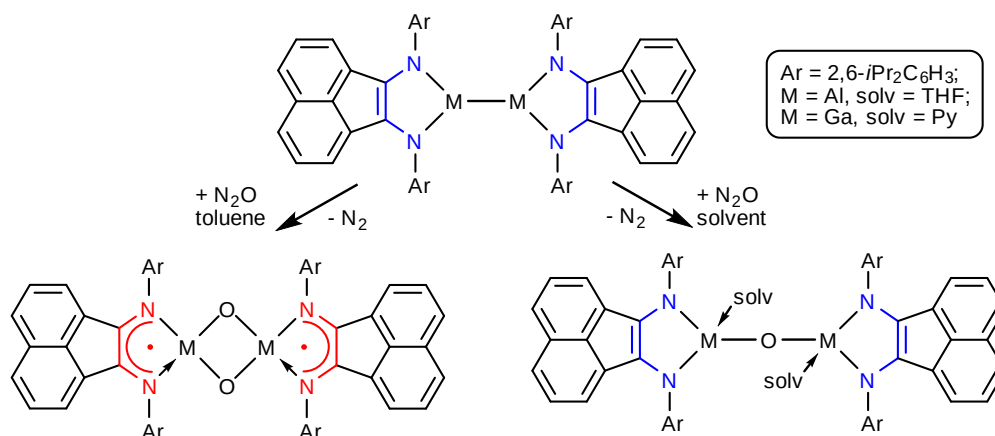
г. Нижний Новгород, Россия

koptseva@iomc.ras.ru

Потребности общества в продуктах химической промышленности и тонкого органического синтеза эволюционируют от использования готовых природных веществ и материалов до получения химических продуктов неизвестных в природе через все более сложную модификацию. В этом же контексте активация малых молекул, таких как N_2O , CS_2 , CO_2 , NH_3 , S_8 и др. становится все более популярной областью исследований, предлагая огромные возможности для разработки материалов из дешевого, легкодоступного и возобновляемого сырья.

Ранее нашей научной группой было продемонстрировано обратимое циклоприсоединение диоксида углерода к диалану $[(dpp-bian)Al-Al(dpp-bian)]$, что представляет собой изящный способ активации такой стабильной молекулы, как CO_2 [1]. Это демонстрирует большой потенциал для изучения производных элементов главных подгрупп с редокс-активными лигандами в отношении малых молекул.

В данной работе представлены результаты взаимодействия биядерных производных $[(dpp-bian)M-M(dpp-bian)]$ ($M = Al, Ga$) с такими молекулами как N_2O и NH_3 . Так, мягкое окисление производных $[(dpp-bian)M-M(dpp-bian)]$ закисью азота, в зависимости от растворителя, позволяет получить как парамагнитные, так и диамагнитные димерные мостиковые μ -оксокомплексы (см. схему). Действие молекулы аммиака на исходные производные $[(dpp-bian)M-M(dpp-bian)]$ ($M = Al, Ga$) приводит к координации молекулы NH_3 атомом металла с образованием аддуктов $[(dpp-bian)M(NH_3)-(NH_3)M(dpp-bian)]$. Соединения охарактеризованы ЭПР-, ЯМР- и ИК-спектроскопией, а также PCA.



Взаимодействие комплексов $[(dpp-bian)M-M(dpp-bian)]$ ($M = Al, Ga$) с N_2O

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ для молодых ученых-кандидатов наук (грант № МК-1635.2022.1.3).

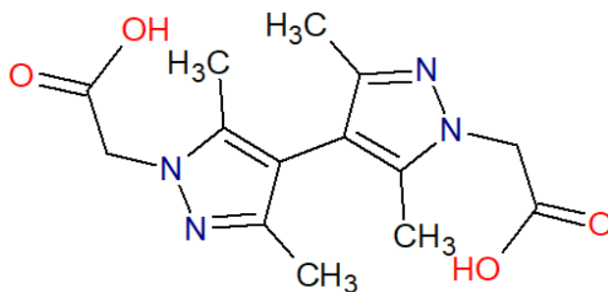
1. Koptseva T.S., Sokolov V.G., Ketkov S.Yu., Rychagova E.A., Cherkasov A.V., Skatova A.A., Fedushkin I.L. Reversible addition of carbon dioxide to main group metal complexes at temperatures about 0 °C // Chem. Eur. J. 2021., V. 27., P. 5745–5753.

**СИНТЕЗ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА
БИПИРАЗОЛКАРБОКСИЛАТОВ ЕВРОПИЯ, ТЕРБИЯ И ГАДОЛИНИЯ**

А.М. Лунёв, Ю.А. Белоусов

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, г. Москва, Россия
lunevam@my.msu.ru*

Комплексные соединения, содержащие в лиганде фрагмент пиразола, широко изучаются научным сообществом в силу простоты получения пиразольного кольца конденсацией 1,3-дикарбонильных соединений с гидразином. Соединения, содержащие в своей структуре фрагмент с двумя пиразолами (такие как 3,3',5,5'-тетраметил-бипиразол) изучены гораздо меньше, несмотря на синтетическую доступность. При этом для лантаноидов комплексные соединения с бипиразолами не изучались вовсе. Образование устойчивых комплексов с N-донорными лигандами – достаточно редкое явление для лантаноидов, однако введение в органический фрагмент карбоксильной группы позволяет расширить координационные возможности лиганда.



В этой работе впервые получена и охарактеризована 2,2'-(3,3',5,5'-тетраметил-1H,1'H-4,4'-бипиразол-1,1'-диил)диуксусная кислота (H_2L) путём реакции нуклеофильного замещения галогена в метилхлорацетате с 3,3',5,5'-тетраметил-бипиразолом. Реакцией растворов солей европия, гадолиния и тербия с H_2L в присутствии щёлочи в гидротермальных условиях получены кристаллические порошки соединений. Данные порошковой рентгеновской дифракции показали изоструктурность полученных соединений, и их дифрактограммы не совпадают с возможными альтернативными известными продуктами реакции. Соединения европия и тербия проявляют типичную для соединений лантаноидов фотолюминесценцию под действием УФ-излучения. Термический анализ комплекса гадолиния позволяет приписать соединениям состав $Ln_3L_2 \cdot 6H_2O$, в которой координированная вода может удаляться при температурах выше 150 °C.

Изоструктурность полученных соединений позволяет в дальнейшем исследовать смешаннометаллические комплексы тербия-европия для применения в детектировании H_2O в D_2O и других апротонных растворителях, а также закономерности «тонкой цветовой настройки» путём варьирования соотношения Eu:Tb в соединениях.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-90285.

СИНТЕЗ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ КОМПЛЕКСОВ Pt(II) С ПИНЦЕРНЫМ N[^]C[^]N-ЛИГАНДОМ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В ВИЗУАЛИЗАЦИИ БИОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ

Е.Е. Лунёва, А.И. Соломатина

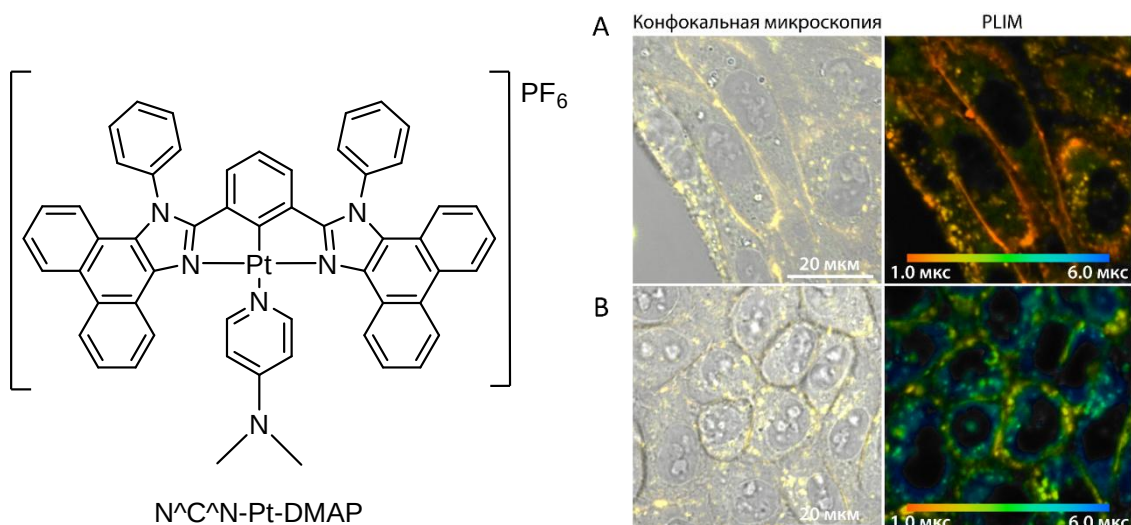
*Санкт-Петербургский государственный университет, г. Санкт-Петербург, Россия
yevgeniyalunyova@gmail.com*

Люминесцентные метки активно применяются при исследовании биологических объектов, и потенциальными эффективными красителями представляются комплексы платины(II) с тридентатными N[^]C[^]N-циклометаллирующими лигандами ввиду наличия уникальных фотофизических свойств [1].

Целью данной работы является изучение фотофизических свойств новых N[^]C[^]N-циклометаллированных комплексов платины(II) на биологических клетках.

В качестве исследуемого объекта была использована серия здоровых клеток яичников китайского хомяка CHO-K1. На снимках (см. рисунок), сделанных с помощью конфокального микроскопа видно, что происходит интернализация комплекса в клетки уже через 3 часа после начала инкубирования.

Измерения времён жизни возбуждённого состояния τ , проведённые с использованием микроскопии с детектированием времени жизни возбуждённого состояния (PLIM), показывают наличие кислородной зависимости. Так, при нормоксии τ составляет 1-2 мкс, а при гипоксии время жизни возбуждённого состояния возрастает до 6 мкс.



Исследование комплекса N[^]C[^]N-Pt-DMAP в биоимиджинге клеток CHO-K1: А и В. Конфокальная микроскопия и PLIM для клеток в условиях нормальной оксигенации (А) и гипоксии (В)

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации МК-1953.2021.1.3, с использованием оборудования Научного парка СПбГУ: ресурсных центров «Методы анализа состава вещества», «Рентгенодифракционные методы исследования», «Оптические и лазерные методы исследования вещества», «Магнитно-резонансные методы исследования» Научного парка СПбГУ.

1. Tarran W.A. et al. Platinum(II) complexes of N[^]C[^]N-coordinating 1,3-bis(2-pyridyl)benzene ligands: thiolate coligands lead to strong red luminescence from charge-transfer states // Inorganic Chemistry. 2014., V. 53., I. 11., P. 5738–5749.

СИНТЕЗ И ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОДОРАСТВОРИМОЙ ФЛУОРЕСЦЕНТНОЙ МЕТКИ НА ОСНОВЕ СУЛЬФИРОВАННОГО ПРОИЗВОДНОГО BODIPY

М.А. Максимова^{1,2}, Э.Е. Ким², Ю.Н. Кононевич², А.А. Пахомов^{2,3},
Д.С. Ионов⁴, А.М. Музафаров^{2,5}

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

²Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, г. Москва, Россия

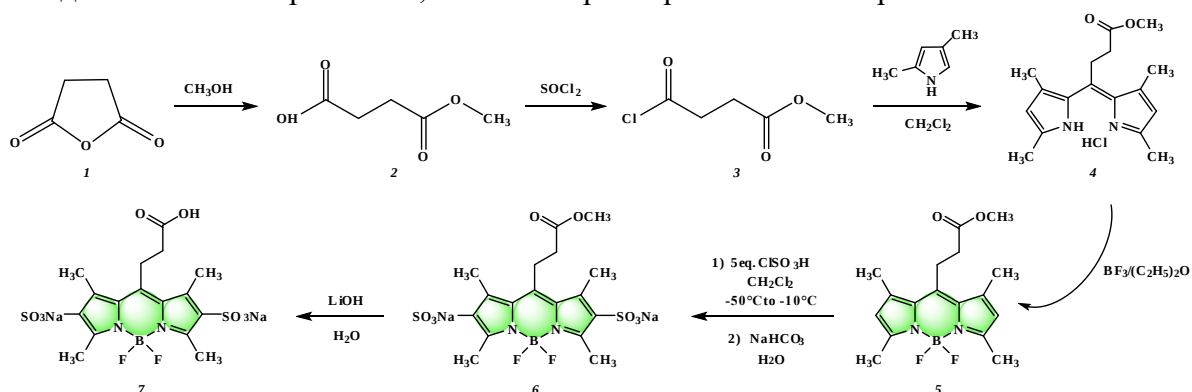
³Институт биоорганической химии им. академиков М.М. Шемякина и
Ю.А. Овчинникова РАН, г. Москва, Россия

⁴Центр фотохимии РАН, г. Москва, Россия

⁵Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН,
г. Москва, Россия
ritamax2000@yandex.ru

В настоящее время флуоресцентные метки стали незаменимым инструментом для визуализации молекулярных процессов, происходящих в живой клетке. Производные бордифтордипиррометена (BODIPY) обладают низкой токсичностью, высокой фотостабильностью, высоким квантовым выходом и большим химическим разнообразием, что делает их перспективными для использования в качестве флуоресцентных меток. Однако, большинство производных BODIPY обладают значительной гидрофобностью, которая приводит к возникновению агрегационного тушения в водной среде и снижению квантового выхода, что ограничивает применение таких красителей в качестве флуоресцентных зондов в живых системах. Таким образом, получение модифицированных водорастворимых производных BODIPY, содержащих гидрофильные заместители, является актуальной задачей, поскольку открывает широкие возможности для их дальнейшего использования в клеточной визуализации. Стоит отметить, что наличие карбоксильной группы в *мезо*-положении BODIPY позволяет проводить конъюгацию с целевыми биологическими объектами посредством активированных эфиров.

В данной работе был осуществлен синтез водорастворимых производных BODIPY по схеме, представленной ниже (см. рисунок), изучены их фотофизические свойства в полярных растворителях и исследовано влияние pH раствора на флуоресцентные свойства соединений. Также были отработаны условия конъюгации красителя с биомолекулами. Строение всех полученных соединений подтверждено методами ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрии и ИК-спектроскопии.



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 19-73-20194).

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА ТРЕХДЕНТАТНОГО ЛИГАНДА НА ОСНОВЕ ХИНОКСАЛИНО[2,3-*b*]ФЕНОКСАХИНОВОЙ СИСТЕМЫ

В.И. Малай, Е.П. Ивахненко, О.П. Демидов, Ю.В. Критченко, Н.И. Мережко
 НИИ физической и органической химии Южного федерального университета,
 г. Ростов-на-Дону, Россия
 malay@sfnedu.ru

В настоящее время, в рамках поиска эффективных сенсibilизаторных красителей, основных компонентов, сенсibilизированных красителем солнечных элементов (DSSC), широко изучается реакция взаимодействия 3,5-ди-*трет*-бутилциклогекса-3,5-диен-1,2-диона с анилинами различного строения. Данная реакция, кроме привычного взаимодействия анилинов с карбонильной группой хинона [1], носит сложный окислительно-восстановительный характер, в зависимости от субстрата образуя такие гетероциклические системы, как 12Н-хиноксалин[2,3-*b*]феноксазины [2] и трифенодиаксозины [3].

Взаимодействием 2,4-ди-*трет*-бутил-6-((2,4-ди-*трет*-бутил-12Н-хиноксалино[2,3-*b*]феноксазин-13-ил)амино)фенола с гексафторацетилацетонатом меди(II) в 10 мл метилового спирта, неожиданно для нас, был получен комплекс **2**, представляющий собой комплекс на основе соединения **1** и меди, с переносом арильной группы от вторичного азота к третичному азоту хиноксалиновой системы соединения **1** (см. схему).

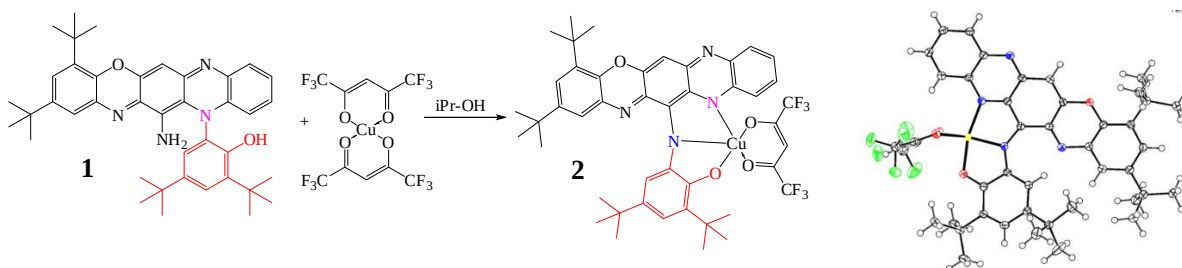


Схема получения комплекса **2** и результат рентгеноструктурного анализа

Таким образом, в работе были получены 2-(13-амино-2,4-ди-*трет*-бутил-12Н-хиноксалино[2,3-*b*]феноксазин-12-ил)-4,6-ди-*трет*-бутилфенол и медный комплекс на его основе. Как результат, образование подобных комплексов с переносом арильной группы возможно за счет каталитической способности комплексов гексафторацетилацетоната меди к образованию илидных структур, а также более выгодной конфигурации в расположении заместителя при хиноксалиновом атоме азота в комплексном соединении **2**.

Работа выполнена при финансовой поддержке - гранта Российского научного фонда № 19-13-00022.

1. Abakumov G.A. Quinone imines and aminophenols as precursors of new heterocycles // Russian Chemical Bulletin. 2005., V. 54., № 11., P. 2571–2577.

2. Ivakhnenko E.P. 12H-quinoxaline[2,3-*b*]phenoxazines: Synthesis, optical, electrochemical properties and insight into photovoltaic application // Dyes and Pigments. 2022., V. 197., P. 109848.

3. Ivakhnenko E.P. A new approach to the synthesis of the sterically crowded photostable and fluorescent triphenodioxazines // Dyes and Pigments. 2020., V. 176., P. 108174.

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЦИКЛОМЕТАЛЛИРОВАННЫХ КОМПЛЕКСОВ
РУТЕНИЯ(II) С 4,4'-ДИКАРБОКСИ-2,2'-БИПИРИДИНОМ И РАЗЛИЧНЫМИ
1-ФЕНИЛ-2-АРИЛБЕНЗИМИДАЗОЛАМИ**

С.А. Мишурунский, М.А. Лаврова, В.Д. Долженко

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, г. Москва, Россия
sergei.mishurinskii@chemistry.msu.ru*

Полипиридиновые комплексы рутения(II) находят применение в фотохимии и фотокатализе. Они являются эффективными фотосенсибилизаторами, однако они не выдерживают большого числа циклов работы устройства из-за низкой устойчивости. Использование в качестве лиганда 1-фенил-2-арилбензимидазола позволяет увеличить стабильность комплексов за счёт введения ковалентной связи металл–углерод, но из-за этого происходит перераспределение электронной плотности в молекуле, и, как следствие, ухудшаются оптические и электрохимические свойства комплексов. Введение различных заместителей в арильный фрагмент бензимидазола позволяет изменять электронное строение комплексов и получать молекулы с необходимыми характеристиками.

На первом этапе работы была синтезирована и исследована серия из пяти комплексов рутения(II) состава $[Ru(dmdcbp)_2(L-X)]PF_6$ [1], где dmdcbp – диметилловый эфир 4,4'-дикарбокси-2,2'-бипиридина, а X – различные заместители в арильном фрагменте бензимидазола: 4-H, 4-Cl, 4-NMe₂, 4-NO₂, 3,4-(OMe)₂. Второй этап работы включал в себя синтез серии комплексов с заместителями иного рода: σ-донор –CH₃, σ-акцептор –CF₃, сильный σ-акцептор и слабый π-донор –F, сравнимый по силе с нитро-группой σ- и π-акцептор, но имеющий линейное строение –CN. Состав и строение полученных комплексов доказаны методами ЯМР и MALDI, для некоторых комплексов проведен рентгеноструктурный анализ.

С помощью электронной спектроскопии поглощения удалось установить значения коэффициентов экстинкции для всех синтезированных комплексов, также были зарегистрированы спектры возбуждения и испускания, а также измерены времена жизни возбужденного состояния. Электрохимические свойства были изучены с помощью циклической вольтамперометрии. Для интерпретации полученных результатов проведено квантово-химическое моделирование.

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

**СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСНОГО СОЕДИНЕНИЯ
ЦИНКА(II) С L-N-(КАРБОКСИМЕТИЛ)АСПАРАГИНОВОЙ КИСЛОТОЙ**

В.М. Никольский, Л.Н. Толкачева, А.А. Варламова
Тверской государственный университет, г. Тверь, Россия
p000797@mail.ru

Вопросы синтеза и изучения физико-химических свойств комплексных соединений переходных металлов с различными производными карбоновых кислот вызывают интерес у специалистов в области комплексообразования. Нами синтезированы и изучены кислотно-основные характеристики N-(карбоксиметил)аспарагиновой кислоты (КМАК) [1]. В продолжение исследований, связанных с изучением свойств оптических изомеров биологически активных комплексов, производных дикарбоновых кислот, нами создан оптический изомер КМАК, а именно, L-N-(карбоксиметил)аспарагиновая кислота (L-КМАК) [2] и изучены некоторые специфические свойства комплексонов 3d-металлов [3].

В представленном докладе приведены некоторые результаты спектроскопии комплексного соединения цинка(II) с L-КМАК.

По отсутствию характерных для аминов полос поглощения NH_2^+ в области $3000\text{--}2250\text{ см}^{-1}$ [4] в комплексах L-N-(карбоксиметил)аспарагиновой кислоты (L-КМАК) с цинком, можно сделать вывод о том, что протон α -карбоксильной группы не локализован на аминогруппе. Следовательно, в комплексе отсутствует бетаиновая структура, т.е. металл замещает атомы водорода трех карбоксильных групп, а также связывается координационной связью с атомом азота (образование растворимых внутрикомплексных солей) [5]. В дополнение к этому, в комплексах Zn^{2+} с L-КМАК отсутствуют полосы свободной ОН-группы всех трех карбоксилатных групп, следовательно, эти группы координируются ионом металла, а значит, комплексон является тетраденатным лигандом – в координации участвуют аминный атом азота и три карбоксилатные группы.

1. Loginova E.S., Nikol'skii V.M., Tolkacheva L.N., Lukryanova N.I. Synthesis and some properties of complexones, succinic acid derivatives // Russ. Chem. Bull., 2016., V. 65., № 9., P. 2206–2210.

2. Loginova E.S., Nikol'skii V.M. Biodegradable chelating agents. effect of optical isomerism on the physicochemical characteristics // Russ. Journal of Phys. Chem. B. 2017., V. 11., № 4, P. 708–713.

3. Biberina E.S., Nikol'skii V.M., Feofanova M.A. Specific properties of 3d-metal complexes with optical isomers of complexones derived from dicarboxylic amino acids // Russ. Chem. Bull. 2020., V. 69., № 10, P. 1916–1922.

4. Тарасевич А.В. Фазовые переходы оптически активных смесей аминокислот: энантиобогащение, асимметрические трансформации, спонтанная и индуцированная дерацемизация. Дисс. канд. хим. наук. Новосибирск. 2015.

5. Алексеев В.Н. М.: «Химия», 1972., 337 с.

СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСНОГО СОЕДИНЕНИЯ ТЕРБИЯ(III) С ГЕПАРИНОМ

В.М. Никольский, М.И. Скобин, М.А. Феофанова, Т.В. Крюков

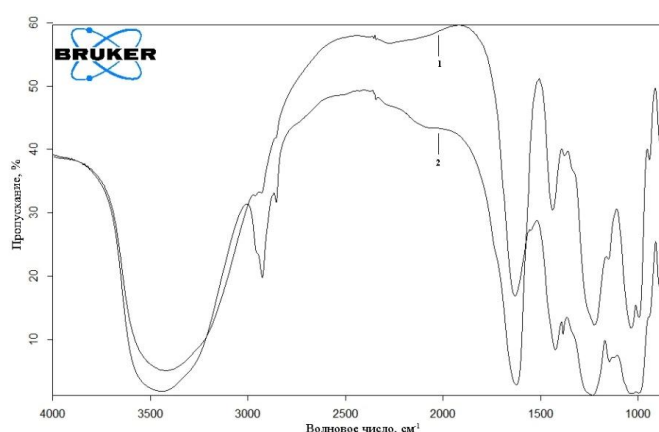
Тверской государственный университет, г. Тверь, Россия

p000797@mail.ru

Гепарин (H_3Hep) - биополимер группы глюкозаминогликанов, используемый в медицине в качестве антикоагулянта. Введение в биосистемы ионов РЗЭ значительно повышает эффективность антикоагулянтов крови [1]. В процессе конкурентного комплексообразования ионов РЗЭ и кальция с белками, ответственными за свертывание крови, возрастает антикоагулянтная активность препарата.

Исследуемый комплекс $[\text{Tb}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Hep}]_n$ был синтезирован аналогично комплексу $[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Hep}]_n$ [2] смешением растворов TbCl_3 и $\{\text{Na}_3\text{Hep}\}_n$ при оптимальном значении $\text{pH} = 4,5$, установленном по диаграмме распределения комплексных форм. Добавлением ацетона в объемном соотношении 1:2 получали гелеобразный осадок, который после промывания ацетоном отделяли центрифугированием с последующей сушкой на воздухе.

ИК-спектры образцов-таблеток с КВг записывали на приборе фирмы Bruker «Equinox 55» в диапазоне $450\text{--}4000\text{ см}^{-1}$. Интерпретацию характеристических полос поглощения в ИК-спектре $[\text{Tb}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Hep}]_n$ проводили сопоставлением со спектральными характеристиками натриевой соли гепарина (см. рисунок).



ИК-спектр: 1 – $[\text{Tb}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Hep}]_n$, 2 – $\{\text{Na}_3\text{Hep}\}_n$

Широкая полоса при 3417 см^{-1} соответствует валентным колебаниям связей в функциональной группе О-Н, полоса при 1630 см^{-1} у $[\text{Tb}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Hep}]_n$ принадлежит деформационным колебаниям воды и асимметричным валентным колебаниям связи $\text{C}=\text{O}$ в карбоксилатной группе, а полоса при 1438 см^{-1} характеризует асимметричные валентные колебания связи $\text{C}=\text{O}$. На спектре комплекса гепарина с тербием в диапазоне $1140\text{--}1100\text{ см}^{-1}$ характеристического пика группы $\text{C}-\text{O}-\text{H}$ не наблюдается, вероятно, в результате его смещения, вызванного координацией кислорода гидроксильной группы с тербием.

1. Феофанова М.А., Никольский В.М., Егорова И.Ю. О замещении биометаллов лантаноидами // Вестник ТвГУ. Серия Химия. 2003., № 1., С. 123–124.

2. Skobin M.I., Feofanova M.A., Nikolskiy V.M. et al. Physical and chemical properties, composition and thermal stability of a complex of neodium (III) with heparin // Russian Journal of Physical Chemistry B. 2022., V. 16., № 2., P. 329–333.

СИНТЕТИЧЕСКИЕ ПУТИ ФОРМИРОВАНИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ ФУРОАТОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

В.М. Новикова¹, М.А. Уварова², И.А. Луценко², М.А. Кискин², И.Л. Еременко²

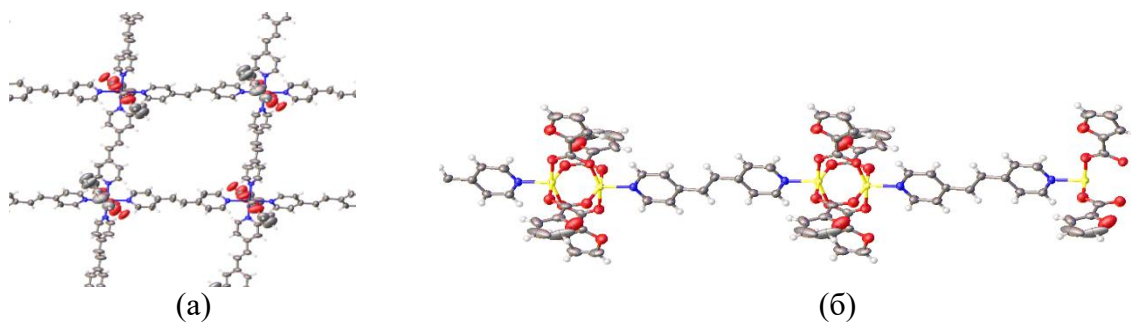
¹ *Московский физико-технологический институт, г. Москва, Россия.*

² *Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, г. Москва, Россия.
novikova.victorija.2000@yandex.ru*

Конструирование координационных полимеров на основе карбоксилатов переходных металлов является актуальной задачей в связи с проявляемыми ими магнитными, каталитическими, сорбционными свойствами [1]. Кроме того, фууроаты переходных металлов представляют интерес как объекты, способные проявлять биологическую активность – антибактериальную, а также противоопухолевую [2, 3].

Целью данной работы является разработка методик синтеза полиядерных комплексов цинка, кобальта(II) и никеля(II) с анионами фуранкарбоновой кислоты и N-донорными лигандами.

Показано, что при медленной диффузии метанольного раствора дипиридилэтилена (dpe) в растворах фууроатов Co(II) и Ni(II) в ацетонитриле формируются координационные 2D-полимеры $[\text{Ni}(\text{fur})_2(\text{dpe})_2]_n$ (**1**) и $[\text{Co}(\text{fur})_2(\text{dpe})_2]_n$ (**2**), представляющие собой металлоорганические пористые каркасы (см. рисунок 1а). В то же время, при добавлении раствора Dpe в этаноле к фууроату цинка образуется линейный координационный полимер $[\text{Zn}(\text{fur})_2(\text{dpe})]_n$ (**3**) (см. рисунок 1б).



Строение комплексов **2** (а) и **3** (б)

При взаимодействии фууроатов Co(II), Ni(II) и Zn с 3,5-диметилпиразолом (Hdmpz) в ацетонитриле получены моноядерные комплексы $[\text{M}(\text{Fur})_2(\text{Hdmpz})_2]$ (M = Co(II) (**4**), Ni(II) (**5**), Zn (**6**)), которые можно рассматривать как строительные блоки для синтеза гомо- и гетерометаллических координационных полиядерных комплексов. Для полученных соединений изучена термическая стабильность и магнитные свойства.

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

1. Milios. C.J., Winpenny R.E.P. Molecular nanomagnets and related phenomena. Springer: Verlag, Berlin: Heidelberg. 2001., 463 p.

2. Lutsenko I.A., Baravikov D.E., Koshenskova K.A. What are the prospects for using complexes of copper(II) and zinc(II) to suppress the vital activity of Mycolicibacterium smegmatis? // RSC Adv., 2022., V. 12., P. 5173–5183

3. Mal S.K., Mitra M., Kaur G. Nuclease activity and anti-proliferative effect on human cancerous cells of a newly synthesized and characterized mononuclear copper(II) complex $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L})(\text{fu})_2]$ [L = 2-(2-pyridyl)benzimidazole, fu = furoate] // RSC Adv., 2014., V. 4., P. 61337-61342.

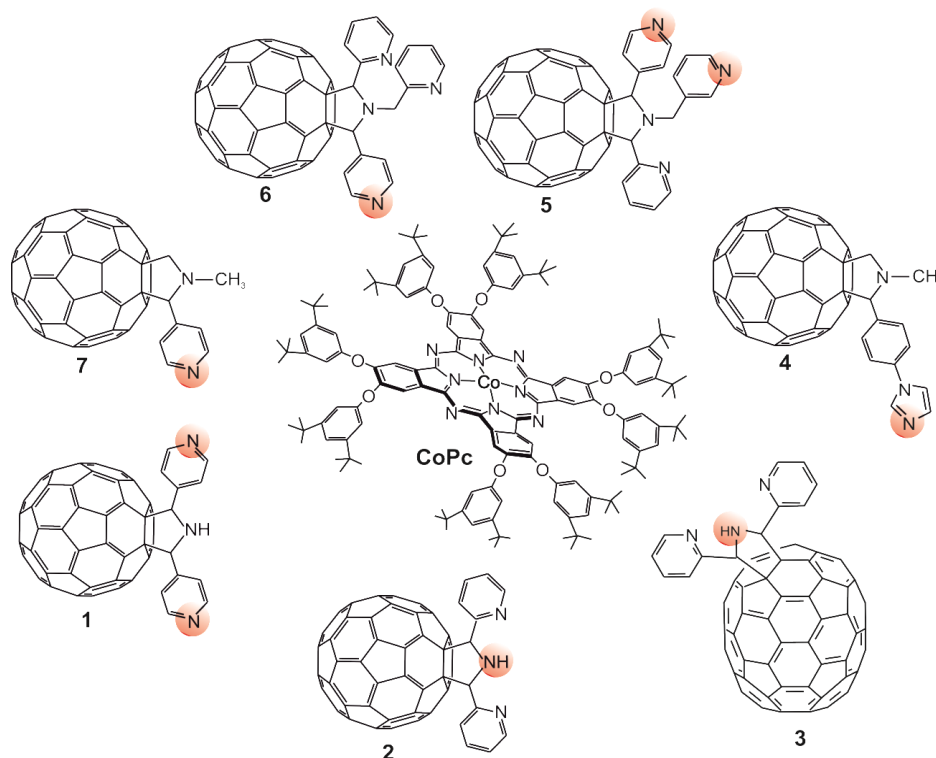
СИНТЕЗ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА КОБАЛЬТ(II)ФТАЛОЦИАНИН- ФУЛЛЕРОПИРРОЛИДИНОВЫХ ДИАД

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

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

enk@isc-ras.ru

Для выявления влияния структуры фуллеропирролидинов с гетероциклическими заместителями на механизм самосборки и устойчивость их диад с фталоцианинами в работе синтезированы донорно-акцепторные комплексы (октакис-3,5-ди-*трет*-бутилфенокси)фталоцианинато)кобальта(II) (**CoPc**) с фуллеро[60]/[70]пирролидинами различного строения (см. рисунок).



Химическая структура **CoPc** и фуллеро[60]/[70]пирролидинов (цветом выделены атомы азота которые участвуют во взаимодействии с **CoPc**)

Установлено, что **CoPc** и все взятые фуллерен-содержащие основания подвергаются самосборке в растворах в толуоле за счет аксиальной координации, образуя фталоцианин-фуллереновые диады. Методами химической термодинамики и кинетики выявлен стехиометрический механизм их образования. Полученные диады охарактеризованы методами УФ-видимой, ИК-, ^1H ЯМР-спектроскопии. С помощью фотоэлектрохимических исследований диад и их прекурсоров методами циклической вольтамперометрии и амперометрии определены их окислительно-восстановительные потенциалы и параметры их активности в фотоиндуцированном переносе электрона (PET).

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 21-73-20090) на оборудовании Центра коллективного пользования научным оборудованием «Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований».

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ИОНОВ ЛАНТАНОИДОВ С 2-ФУРАНКАРБОНОВОЙ И 2-ФУРИЛАКРИЛОВОЙ КИСЛОТАМИ

А.В. Парсалова, Н.В. Пацевская, А.А. Николаев, Н.Н. Буков
Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия
a.parsalova@mail.ru

Создание материалов, обладающих люминесцентными свойствами, в настоящее время является важной практической задачей. Среди нашедших широкое применение классов органических люминофоров следует выделить люминесцентные координационные соединения с ионами лантаноидов. Такие соединения лежат в основе создания органических светодиодов (OLED).

По данным рН-потенциометрического титрования определены значения констант устойчивости комплексных соединений трехвалентных лантаноидов с 2-фуранкарбоновой (1) и 2-фурилакриловой (2) кислотами (см. таблицу 1), соотношением $Ln:L = 1:3$, в водно-спиртовой среде ($\omega(H_2O):\omega(C_2H_5OH) = 5:1$) при концентрации лигандов 0,02 М.

Таблица

Константы диссоциации лигандов и константы устойчивости комплексов с ионами лантаноидов ($I_{KCl} = 0,1$ М, $t = 25$ °С)

К-та	рK _H	$lgK_1(LnL^{2+}) \pm 0,02$								
		Pr ³⁺	Nd ³⁺	Sm ³⁺	Eu ³⁺	Gd ³⁺	Tb ³⁺	Ho ³⁺	Er ³⁺	Yb ³⁺
1	4,89	2,01	2,090	2,18	2,26	2,240	1,916	1,919	1,918	1,896
2	3,51	1,86	1,96	1,98	2,06	1,92	1,87	1,89	1,84	1,82

Полученная зависимость согласуется с литературными данными [1] по устойчивости комплексных соединений лантаноидов со многими карбоксилат-содержащими лигандами.

В ходе анализа ИК-спектров установлено, что все карбоксилаты лантаноидов имеют бидентатную хелатирующую координацию, являющуюся характерной для комплексов состава $Ln : L = 1 : 3$. ввиду того, что $\Delta\nu(COO^-) < 220$ см⁻¹. Дополнительного связывания за счет атома кислорода фуранового кольца с ионами лантаноидов не наблюдается.

Установлено, что комплексы Eu³⁺ и Tb³⁺ с 2-фуранкарбоновой кислотой обладают малым временем люминесценции: 102 мкс для комплекса Tb³⁺ и 146 мкс для комплекса Eu³⁺. Зарегистрировать люминесценцию комплексных соединений с 2-фурилакриловой кислотой не удалось. Введение дополнительного этиленового мостика между карбоксильной группой и фурановым кольцом ухудшает передачу энергии возбуждения, снижая интенсивность люминесценции всего соединения.

Комплексные соединения Eu³⁺ с 2-фуранкарбоновой и 2-фурилакриловой кислотами исследовали термogravиметрическим методом. Расчет количества молекул кристаллизационной воды в комплексных соединениях дал следующие результаты:

1. Комплексное соединение Eu³⁺ с кислотой (1) существует в виде дигидрата $(C_5H_3O_3)_3Eu \cdot 2H_2O$;
2. Комплексное соединение Eu³⁺ с кислотой (2) существует в виде тригидрата $(C_7H_5O_3)_3Eu \cdot 3H_2O$.

1. Серебренников В.В. Химия редкоземельных элементов. Томск: Издательство Томского университета. 1959.

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕДИ, ВЫДЕЛЯЮЩЕЙСЯ ИЗ ПРОТИВООБРАСТАЮЩИХ ПОКРЫТИЙ

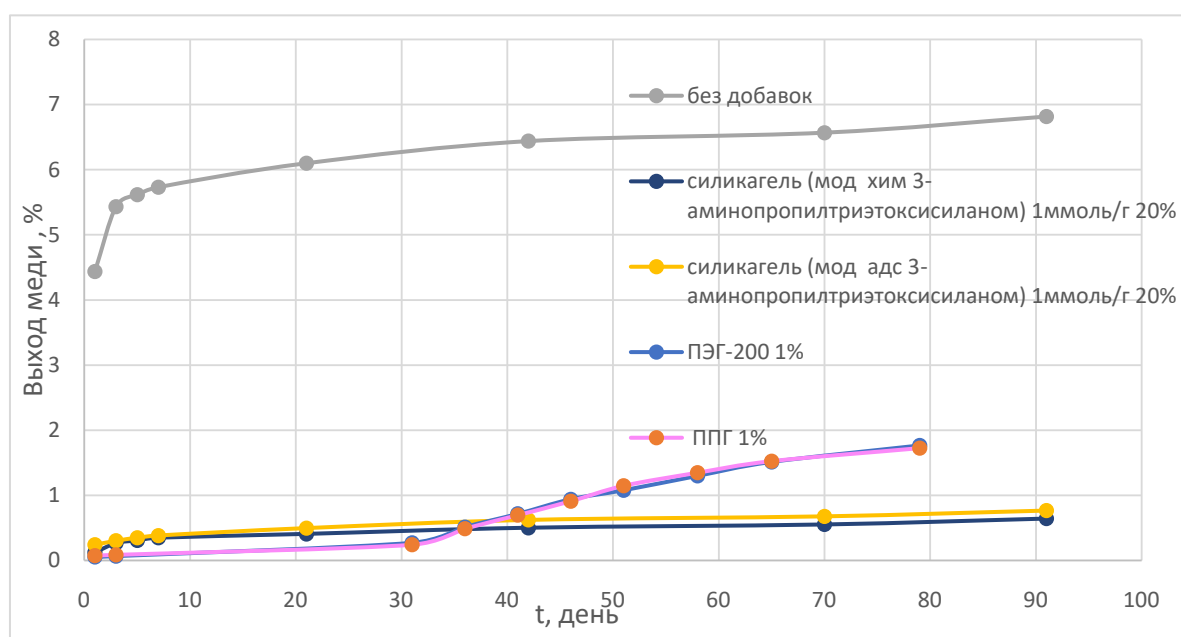
*Е.А. Чернявская, К.А. Саркисян, А.А. Дедова, А.С. Левашов,
С.Л. Кузнецова, Н.Н. Буков*

*Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия
katrinecherniavskaia@gmail.com*

Проблемой противообрастающих покрытий является возможность регулирования высвобождения биоцида для создания необходимой летальной концентрации на поверхности материала [1].

Нами были разработаны покрытия контактного типа с транспортом биоцида из нерастворимой матрицы. В качестве полимерной матрицы была выбрана эпоксидная диановая смола Кер-828. Модельным биоцидом был использован ацетат меди, поскольку ион Cu^{2+} легко может быть определен спектрофотометрическим методом. В качестве наполнителей, регулирующих диффузию меди, были использованы ПЭГ-200, ППГ и силикагель, модифицированный 3-аминопропилтриэтоксисиланом. Для изучения влияния содержания добавки на диффузию меди нами были изучены образцы материалов с варьируемым содержанием наполнителей.

Кривые высвобождения получены при определении концентраций меди фотометрическим анализом комплексного соединения, образующегося в результате взаимодействия ионов меди с реактивом ПАР. Выход меди из перспективных композиций представлен на рисунке.



Кинетика высвобождения меди из полимерных матриц

Работа выполнена при поддержке проекта РФФИ № 19-43-230008 р_а и Администрации Краснодарского края.

1. Петров Н.Н., Грицун Д.В., Дубровская Е.А., Шкабара Н.А., Чернявская Е.А., Екотова Е.О., Мусорина Т.Н., Буков Н.Н. Противообрастающие свойства биоцидсодержащих систем, содержащих терморасширенный графит // Журнал прикладной химии. 2022., Т. 95., № 1., С. 67–72.

КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ НИТРАТОВ КОБАЛЬТА(II), НИКЕЛЯ(II), ЕВРОПИЯ(III) С АМИДАМИ: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА, СВОЙСТВА

**М.С. Полухин^{1,2}, Е.Б. Малушко^{1,2}, Р.А. Родригес Пинеда^{1,2}, Е.В. Савинкина^{1,2},
И.А. Караваяев^{1,2}, М.Н. Давыдова^{1,2}, Г.А. Бузанов³, И.С. Комротов⁴**

¹ *Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, г. Москва, Россия*

² *Московский государственный технический университет радиотехники, электроники и автоматики – Российский технологический университет, г. Москва, Россия*

³ *Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, г. Москва, Россия*

⁴ *Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»,
г. Москва, Россия*

polukhin.max2019@yandex.ru

Координационные соединения переходных и редкоземельных элементов с амидами представляют большой интерес с точки зрения прикладной химии, поскольку могут обладать рядом важнейших свойств, например, люминесцентных, магнитных и каталитических [1].

Синтез координационных соединений нитратов кобальта(II), никеля(II) и европия(III) осуществляли путем смешивания навесок соответствующих кристаллогидратов с карбамидом, ацетамидом и N,N-диметилацетамидом в различных мольных соотношениях. Выбор мольных соотношений определяли на основе анализа диаграмм растворимости (в случае карбамида и ацетамида) и на основании литературных данных в случае N,N-диметилацетамида. Для гомогенизации полученных смесей к ним добавляли 5–10 мл дистиллированной воды. Кристаллизацию соединений осуществляли при комнатной температуре 23–25 °С.

Состав и фазовую чистоту выделенных соединений определяли совокупностью методов анализа: элементный анализ, ICP-MS, рентгенофазовый анализ, ИК-спектроскопия, термический анализ (термогравиметрия и дифференциальная сканирующая калориметрия). Метод ИК-спектроскопии оказался информативным при определении характера координации нитрат-иона. В случае комплекса европия(III) с N,N-диметилацетамидом в ИК-спектре наблюдаются полосы поглощения при (1489 см^{-1} $\nu_{2as}(\text{NO}_3^-)$, 1245 см^{-1} $\nu_{1as}(\text{NO}_3^-)$, 1034 см^{-1} $\nu_s(\text{NO}_2)$, 818 см^{-1} $\pi(\text{NO}_3)$, 678 см^{-1} $\delta_{as}(\text{NO}_3)$), что указывает на бидентатно-хелатирующий характер координации нитрат-ионов. В случае комплексов кобальта(II) и никеля(II) с карбамидом и ацетамидом полосы поглощения лежат в интервалах $1050\text{--}1060\text{ см}^{-1}$ $\nu_s(\text{NO})$, $1350\text{--}1400\text{ см}^{-1}$ $\nu_e(\text{NO})$, $810\text{--}840\text{ см}^{-1}$ и $710\text{--}730\text{ см}^{-1}$ $\delta(\text{NO}_3^-)$. Наличие таких полос поглощения говорит о том, что в выделенных соединениях нитрат-ион не входит во внутреннюю сферу комплекса. По результатам проведенных исследований было показано, что полученные соединения имеют следующий состав: $[\text{Ni}(\text{AA})_6](\text{NO}_3)_2$, $[\text{Ni}(\text{AA})_5(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_2$, $[\text{Co}(\text{Ur})_6](\text{NO}_3)_2$, $[\text{Co}(\text{AA})_5(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_2$, $[\text{Eu}(\text{DMAA})_3(\text{NO}_3)_3]$. Термический анализ, РФА и ИК-спектроскопия подтвердили, что конечными продуктами термолитического разложения являются фазы оксидов Co_3O_4 , NiO , Eu_2O_3 . В настоящий момент проводятся исследования по изучению каталитических свойств выделенных соединений.

1. Savinkina E.V., Karavaev I.A., Grigoriev M.S., Buzanov G.A., Davydova M.N. A series of urea complexes with rare-earth nitrates: Synthesis, structure and thermal decomposition // Inorg. Chim. Acta. 2022., V. 532., P. 120759.

**СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ГЕТЕРОЛИГАНДНОГО
КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ В ТРОЙНЫХ СИСТЕМАХ
НИКЕЛЬ(II)–ИМИНОДИУКСУСНАЯ КИСЛОТА–ПОЛИАМИН**

Т.В. Попова¹, Н.В. Щеглова²

¹Государственный гуманитарно-технологический университет,
г. Орехово-Зуево, Россия

²Марийский государственный университет, г. Йошкар-Ола, Россия
tvpopova45@yandex.ru

Приоритетным направлением исследований в современной координационной химии является молекулярный дизайн гетеролигандных соединений с заданными физико-химическими характеристиками [1-3]. Строение и донорная способность иминодиуксусной кислоты позволяют тонко управлять свойствами гетеролигандных комплексов посредством варьирования природы и строения второго лиганда в координационной сфере металлоцентра.

В работе проведено спектрофотометрическое исследование процессов гетеролигандного комплексообразования в тройных системах, содержащих никель(II), иминодиуксусную кислоту (H₂Ida) и полиамины: этилендиамин (En), диэтилентриамин (Dien) и триэтилентетрамин (Trien). Для всех исследованных тройных систем установлено, что в сильнокислых растворах реализуется хелатирование катионов никеля(II) анионами Ida с формированием моноиминодиацетатных комплексов металла ($\lambda_{\max} = 635$ нм). При повышении щелочности растворов в тройных системах происходит внедрение полиаминного лиганда в координационную сферу Ida-хелата никеля(II) и гипсохромное смещение характеристического максимума светопоглощения растворов, усиливающееся по мере увеличения дентатности полиамина. Оптимальным для существования в растворах гетеролигандных комплексных частиц составов [NiIdaEn]⁰ ($\lambda_{\max} = 590$ нм), [NiIdaDien]⁰ ($\lambda_{\max} = 570$ нм) и [NiIdaTrien]⁰ ($\lambda_{\max} = 560$ нм) является интервал ΔpH 8,5-12,0. Термодинамическая устойчивость гетеролигандного хелата состава [NiIdaEn]⁰ ($\lg \beta = 11,41$) превосходит стабильность моноиминодиацетата никеля(II) [NiIda]⁰ ($\lg \beta = 8,37$) и меньше, чем бис-иминодиацетатного комплекса [NiIda₂]²⁻ ($\lg \beta = 14,37$), что обусловлено уменьшением количества хелатных циклов в координационной сфере центрального атома. С другой стороны, при сохранении количества металлоциклов в координационной сфере никеля(II) термодинамическая устойчивость гетеролигандного хелата [NiIdaDien]⁰ ($\lg \beta = 21,04$) превосходит таковую для бис-иминодиацетата состава [NiIda₂]²⁻, что связано с повышенным сродством катионов никеля(II) к N-донорным комплексообразующим реагентам. Гетеролигандные комплексные частицы [NiIdaTrien]⁰ ($\lg \beta = 26,17$), в которых координационное окружение катионов никеля(II) включает пять донорных атомов азота аниона иминодиуксусной кислоты и полиамина, характеризуются максимальной термодинамической стабильностью среди всех изученных гетеролигандных хелатов.

1. Попова Т.В., Щеглова Н.В., Киселева В.А. Катионы оксованадия(IV) в реакциях гетерометаллического и разнолигандного комплексообразования // Известия АН. Серия химическая. 2015., № 8., С. 1857–1865.

2. Попова Т.В., Щеглова Н.В., Софьина С.Ю. Катионы железа(III) в реакциях конкурирующего разнолигандного комплексообразования // Вестник Технолог. ун-та. 2016., Т. 19., № 15., С. 54–57.

3. Щеглова Н. В., Попова Т. В. Смешаннолигандные комплексы никеля(II) и меди(II) в реакциях конкурирующего хелатирования полиаминополиацетатными и полиаминными лигандами // Известия АН. Серия химическая. 2020., № 9., С. 1771–1777.

**ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК. СЕРИЯ ХИМИЧЕСКАЯ
(RUSSIAN CHEMICAL BULLETIN)**

Н.В. Рыжакова, Г.Н. Коннова

*Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, г. Москва, Россия
izvan@ioc.ac.ru; incoming@ioc.ac.ru*

Журнал «Известия Академии наук. Серия химическая» - ежемесячное издание Российской академии наук, учредителями журнала являются Российская академия наук и Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук. Журнал был основан в 1936 г. и переводится на английский язык с 1952 г. Перевод и издание журнала на английском языке под названием «*Russian Chemical Bulletin*» осуществляются издательством Springer and Business Media, Inc.

Журнал включен в список журналов ВАК, индексируется и реферируется Science Citation Index, Science Citation Index Expanded (SciSearch), Journal Citation Reports/Science Edition, SCOPUS, Chemical Abstracts Service (CAS), Google Scholar, ChemWeb, Current Contents/Physical, Chemical and Earth Sciences, EBSCO Academic Search, Gale, Gale Academic OneFile, Gale InfoTrac, INIS Atomindex, OCLC WorldCat Discovery Service, ProQuest Materials Science & Engineering Database, Reaction Citation Index, Reaxys и другими научными базами данных.

Научометрические показатели журнала «Известия Академии наук. Серия химическая» по данным издательства Springer and Business Media, Inc.: число скачиваний за 2021 г. - 255 314, импакт-фактор за 2021 г. – 1,7, импакт-фактор за пять лет – 1,1.

Журнал выходит в печатном и электронном видах. Электронные версии журнала доступны на сайте электронной библиотеки e-library (www.elibrary.ru, русскоязычная версия) и SpringerLink (<https://link.springer.com/journal/11172/volumes-and-issues>, англоязычная версия, с 1952 г.).

Бюро Редколлегии журнала «Известия АН. Серия химическая» планирует включить в специализированный выпуск материалы докладов, сделанных на XIX Международной конференции «Спектроскопия координационных соединений».

Выпуск будет содержать авторские обзоры, обзорно-аналитические и прогнозны статьи, а также статьи, содержащие результаты оригинальных исследований, не опубликованные ранее.

Приглашаем участников конференции принять участие в подготовке этого выпуска. Рукописи следует направлять по адресу: *incoming@ioc.ac.ru*.

СТРОЕНИЕ И ЦИТОТОКСИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ КОМПЛЕКСОВ МЕДИ НА ОСНОВЕ БИС-ГЕТАРИЛГИДРАЗОНОВ 2,6-ДИАЦЕТИЛПИРИДИНА

Ю.П. Туполова¹, Л.Д. Попов¹, А.А. Капустина¹, К.Б. Гишко¹, К.Д. Ломшакова¹,
И.Н. Щербаков¹, В.Г. Власенко², Е.В. Лидер³, В.А. Лазаренко⁴, Е.В. Иванникова⁵

¹Южный федеральный университет, г. Ростов-на-Дону, Россия

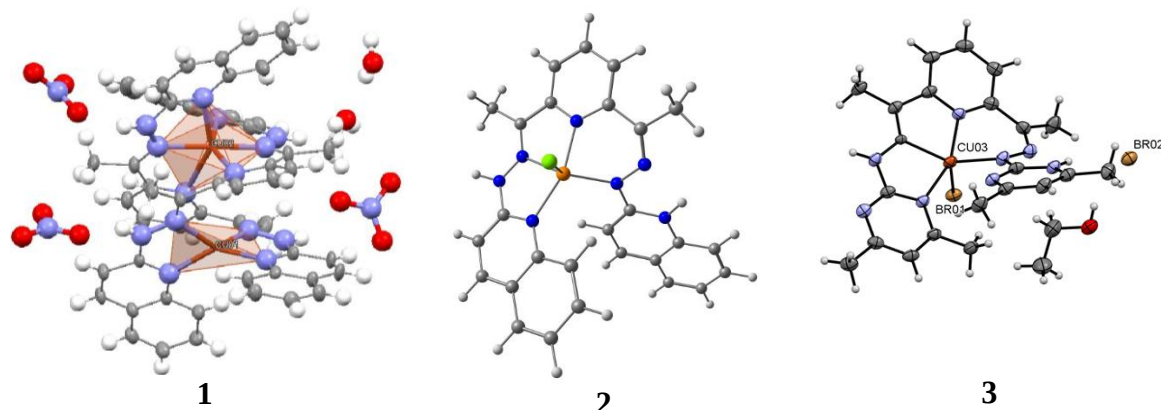
²НИИ физики Южного федерального университета, г. Ростов-на-Дону, Россия

³Новосибирский государственный университет, г. Новосибирск, Россия

⁴Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», г. Москва, Россия

⁵Ростовский государственный медицинский университет, г. Ростов-на-Дону, Россия
tup_u@mail.ru

С целью исследования влияния геометрического и электронного строения лигандной системы и природы ацидолиганда на цитотоксическую активность соединений были синтезированы бис-гетарилгидразоны 2,6-диацетилпиридина – продукты конденсации 2,6-диацетилпиридина с 2-гидразиноквинолином (H_2L^1) и 2-гидразинок-4,6-диметилпиримидином (H_2L^2), а также комплексы меди на их основе. Строение полученных соединений установлено методами ^1H ЯМР-, ИК-, EXAFS-, XANES-спектроскопии и РСА. Показано, что при взаимодействии бис-хинолилгидразона с нитратом и перхлоратом Cu(II) образуются смешанновалентные Cu(II)/Cu(I) комплексы состава $[Cu_2(H_2L^1)_2]^{3+} \cdot 3X^-$ ($X = ClO_4^-, NO_3^-$) (**1**). Металлохелаты на основе хлорида и бромиды Cu(II) имеют мооядерное строение общей формулой $[Cu(H_2L^1)X]^+ X^-$ (**2**) и $[Cu(H_2L^2)X]^+ X^-$ (**3**) ($X = Br^-, Cl^-$). Структура соединений **1** ($X = NO_3^-$), **2** ($X = Cl^-$) и **3** ($X = Br^-$) показана на рисунке.



Строение комплексов $[Cu_2(H_2L^1)_2](NO_3)_3 \cdot 2H_2O$ (**1**), $[Cu(H_2L^2)Cl]Cl$ (**2**)
и $[Cu(H_2L^1)Br]Br \cdot C_2H_5OH$

Молекулы бис-гетарилгидразонов во всех комплексах находятся в пентадентатной нейтральной форме. В соединении **1** ион Cu(II) имеет псевдо-октаэдрическое, а ион Cu(I) искаженно-тетраэдрическое окружение. Координационный полиэдр металлохелатов **2** и **3** представляет собой искаженную квадратную пирамиду, в основании которой лежат атомы азота лигандной системы, а в вершине располагается галогенид-ион.

Цитологическое исследование синтезированных соединений на линии клеток Нер-2 и НерG2 показало, что бис-гетарилгидразоны активными не являются, в то время как цитотоксические свойства комплексов превышают активность цисплатина и карбоплатина в 10–20 раз. Наибольшую активность проявляют металлохелаты на основе перхлората и хлорида меди с бис-хинолилгидразоном (H_2L^1).

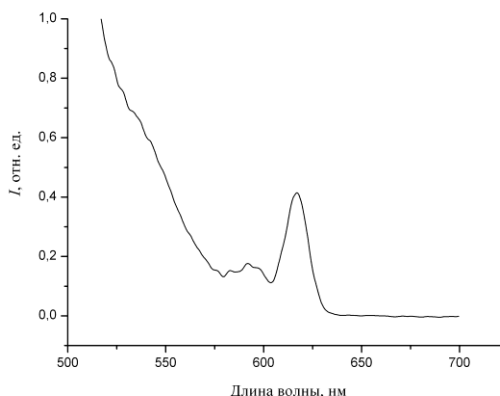
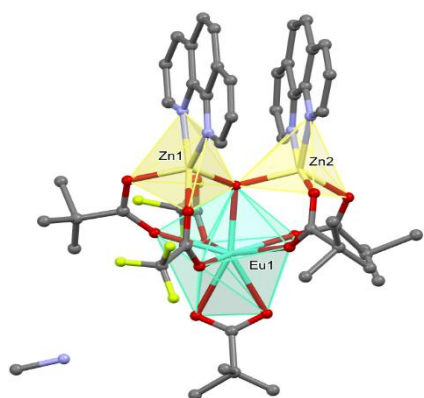
Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 22-23-01161.

ГОМО- И ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КОМПЛЕКСЫ Gd(III) И Eu(III) С ФУРОАТ- И ПИВАЛАТ-АНИОНАМИ: СИНТЕЗ, БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

М.А. Уварова, И.А. Луценко, М.В. Шмелев, С.Е. Нефедов, И.Л. Еременко
 Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, г. Москва, Россия
 yak_marin@mail.ru

Гомо- и гетерометаллические комплексы лантаноидов обладают уникальными оптическими свойствами, которые усиливаются при введении таких лигандов как фенантролин, пиридин, дипиридил и т.д. Помимо отличных магнитных и оптических характеристик, которые приобретают комплексы с катионами лантаноидов, в последние годы возрос интерес с точки зрения проявления ими свойств зондов (температурных датчиков в ранней диагностике воспалительных процессов, включая онкологические). Объекты, одновременно обладающие биологической активностью и оптическими свойствами (люминесценция, флуоресценция) способны выступать в качестве фотосенсибилизаторов для фотодинамической терапии. В данной работе представлены синтетические подходы к получению гомо- и гетерометаллических комплексов лантаноидов с анионами фуранкарбоновой и пивалиновой кислот, изучение их биоактивности (противораковой и антибактериальной) и оптических свойств.

Обнаружено, что взаимодействие трифторацетата европия с $[\text{PhenZn}(\text{OOCBu}^t)_2]$ в ацетонитриле приводит к формированию трехъядерного гетерометаллического комплекса $[\text{Phen}_2\text{Zn}_2\text{Eu}(\mu\text{-OOCBu}^t)_4(\mu^3\text{-OH})(\text{OOCF}_3)_2]$, для которого изучены оптические свойства (спектры люминесценции, фосфоресценции, поглощения и возбуждения) (см. рисунок).



По аналогичной схеме получены четырехъядерные гетерометаллические комплексы $[\text{Phen}_2\text{Zn}_2\text{Ln}_2(\text{OOCR})_8]\text{X}_2$ ($\text{Ln} = \text{Eu(III)}, \text{Gd(III)}$, $\text{R} = \text{Fur}, \text{Bu}^t$, $\text{X} = \text{OOCF}_3^-, \text{CF}_3\text{SO}_3^-$), изучены их оптические свойства и противоопухолевая активность.

Полученные биядерные комплексы гадолиния и европия с анионами фуранкарбоновой кислоты $[\text{Phen}_2\text{Gd}_2(\text{Fur})_4(\text{OAc})_2]$, $[\text{Phen}_2\text{Eu}_2(\text{Fur})_4(\text{OAc})_2]$, $\text{Fur} = (\text{C}_4\text{H}_3\text{O})\text{COO}^-$, $(5\text{-NO}_2\text{C}_4\text{H}_2\text{O})\text{COO}^-$, показали биоэффективность против модельного штамма *Mycobacterium Smegmatis*, сопоставимую с активностью важнейших противотуберкулезных препаратов – рифампицина и изониазида.

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

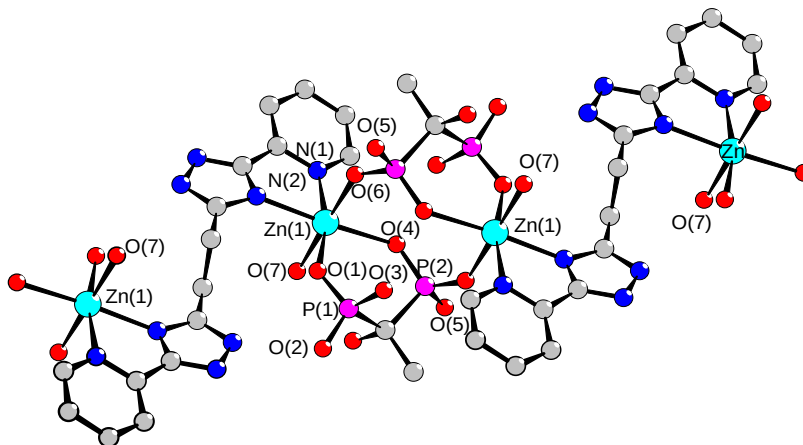
КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ БИФОСФОНАТОВ МЕТАЛЛОВ СО СПЕЙСЕРИРОВАННЫМИ 1,2,4-ПИРИДИЛТРИАЗОЛАМИ

В.Ф. Шулгин¹, М.А. Кискин², А.Н. Гусев¹

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

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

Установлено, что в ходе реакции бис(2-пиридил-1,2,4-триазол-3-ил)этана (H_2L), 1-гидроксиэтан-1,1-дифосфоновой кислоты (H_4EDP) и $ZnSO_4$ в воде при нейтрализации триэтиламино происходит образование комплекса $[Zn_2(H_2L)(H_2EDP)_2(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$. Показано, что комплекс кристаллизуется в виде зигзагообразного 1D полимера и содержит биядерные фрагменты, образованные катионами цинка и дифосфонатными дианионами, которые выполняют мостиковые функции, координируя катионы цинка фосфорильными атомами кислорода. Молекулы спейсерированного 2-пиридил-1,2,4-триазола связывают димерные фрагменты в полимерную цепь за счет координации атомов азота пиридильного и триазольного фрагментов.



Ранее аналогичный способ связывания катионов металла спейсерированным 1,2,4-триазолом обнаружен при совместной координации катионов кобальта(II) анионами 1-гидроксиэтан-1,1-дифосфоновой кислоты и катионов меди(II) с анионами 1-аминоэтан-1,1-дифосфоновой кислоты и бис(2-пиридил-1,2,4-триазол-3-ил)этана.

При попытках получить смешаннолигандные комплексы лантанидов на основе 1-гидроксиэтан-1,1-дифосфоновой кислоты и спейсерированных 2-пиридил-1,2,4-триазолов выяснилось, что данные координационные соединения неустойчивы. При этом удалось выделить монокристаллы и установить структуру свободных пролигандов: 1,2-бис(2-пиридил-1,2,4-триазол-3-ил)этана (в виде мононитрата) и 1,2-бис(2-пиридил-1,2,4-триазол-3-ил)бутана (виде тригидрата). Установлено, что для первого пролиганда 2-пиридилпиразольные фрагменты практически плоскопараллельны и расположены в параллельных плоскостях, расстояние между которыми составляет 1,6 Å. Угол между пиридильным и триазольным циклом равен 3,5° для 1,2-бис(2-пиридил-1,2,4-триазол-3-ил)этана и несколько больше для 1,2-бис(2-пиридил-1,2,4-триазол-3-ил)бутана (16,4°), в котором пиразольные циклы расположены в одной плоскости.

Работа выполнена при поддержке РНФ (проект 18-13-00024).

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РАЗНОЛИГАНДНОГО КОМПЛЕКСА КОБАЛЬТА(II) С 1-ФЕНИЛ-2,3-ДИМЕТИЛПИРАЗОЛОН-5-АЗОПИРОГАЛЛОЛОМ И 1,10-ФЕНАНТРОЛИНОМ

А.Г. Насибли, Х.Д. Нагиев, Ф.М. Чырагов, М.Ф. Мамедова

Бакинский государственный университет, г. Баку, Азербайджан

aydan_nasibli92@yahoo.com

Азосоединения на основе пирогаллола - 1-фенил-2,3-диметилпиразолон-5-азопирогаллол (R) образуют окрашенные однородно- и разнолигандные комплексы с ионами Al(III), Ga(III), In(III), Nb(V) и Fe(III) в кислой среде при pH 1,0–6,0. Нами [1, 2] разработаны некоторые методики для определения этих металлов в сложных природных и промышленных объектах. В основной среде при pH 7,0–14,0 ионы этих металлов практически не взаимодействуют с реагентом. В отличие от этих ионов металлов Co(II) образует окрашенные комплексы с реагентом в основной среде при pH 7,0–12,0. В данной работе спектрофотометрическим методом исследовано комплексообразование кобальта(II) с реагентом в присутствии и в отсутствии гидрофобного амина – 1,10-фенантролина (Фен) и разработана новая высокоселективная методика определения его микроколичеств в листьях свеклы и бобовых растений. Установлено, что максимальное поглощение однородного комплекса Co(II)-R наблюдается при $\lambda = 487$ нм, $pH_{opt} = 9,0–9,5$. В присутствии 1,10-фенантролина образуется разнолигандный комплекс Co(II)-R-Фен, при этом наблюдается bathochromic сдвиг в спектре поглощения и максимальный выход сдвигается в нейтральную среду. Светопоглощение разнолигандного комплекса максимально при 505 нм и $pH_{opt} = 7,0–7,6$.

Для выбора оптимальных условий изучено влияние концентрации реагирующих веществ, температуры и времени на образование комплексов. Выход комплекса Co(II)-R максимален при концентрации $2,4 \cdot 10^{-4}$ М реагента, а разнолигандного комплекса Co(II)-R-Фен – при концентрации реагента $2,0 \cdot 10^{-4}$ М и $1,2 \cdot 10^{-4}$ М 1,10-фенантролина соответственно. Соотношение компонентов в составе образующихся окрашенных комплексов определены методами сдвига равновесия, изомольных серий и относительного выхода Старика-Барбанеля. Установлено, что соотношение компонентов в составе комплекса Co(II)-R равно 1:2, а в разнолигандном комплексе Co(II)-R-Фен – 1:1:1. Методом Астахова определено число протонов, вытесняющихся при комплексообразовании, и подтверждены указанные соотношения компонентов в составе комплексов. Спектрофотометрическим методом определены константы устойчивости комплексов и найдено, что $\lg\beta(\text{Co-R}) = 5,92 \pm 0,10$ и $\lg\beta(\text{Co-R-Фен}) = 10,35 \pm 0,18$. Молярный коэффициент светопоглощения комплексов Co(II)-R и Co(II)-R-Фен при λ_{max} соответственно равны $(1,187 \pm 0,01) \cdot 10^4$ и $(1,520 \pm 0,03) \cdot 10^4$. Градуировочный график линеен в диапазоне концентрации кобальта(II) 0,24–2,36 мкг/мл и 1,18–2,83 мкг/мл для комплексов Co(II)-R и Co(II)-R-Фен соответственно.

Изучение влияния сопутствующих элементов на определение Co(II) показало, что в присутствии 1,10-фенантролина значительно увеличивается избирательность реакции. Разработаны методики спектрофотометрического определения микроколичеств Co(II) в листьях свеклы и бобовых растений.

1. Нагиев Х.Д. Закономерности образования и аналитическое применение разнолигандных комплексов азосоединений на основе пирогаллола и триарилметановых красителей с некоторыми металлами. Автореф. дис. ... док. хим. наук. Баку. 2011., 56 с.

2. Нагиев Х.Д., Эспанди Ф.Э., Алиева Р.А., Гюллярли У.А., Чырагов Ф.М. Определение микроколичеств железа в фруктах // Аналитика и контроль. 2013., Т. 17., № 1., С. 107–111.

НОВЫЕ N-ЗАМЕЩЕННЫЕ КАРБАЗОЛОЦИАНИНЫ: СИНТЕЗ, ИЗУЧЕНИЕ ОПТИЧЕСКИХ И ФОТОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

М.С. Белоусов, Т.В. Дубинина

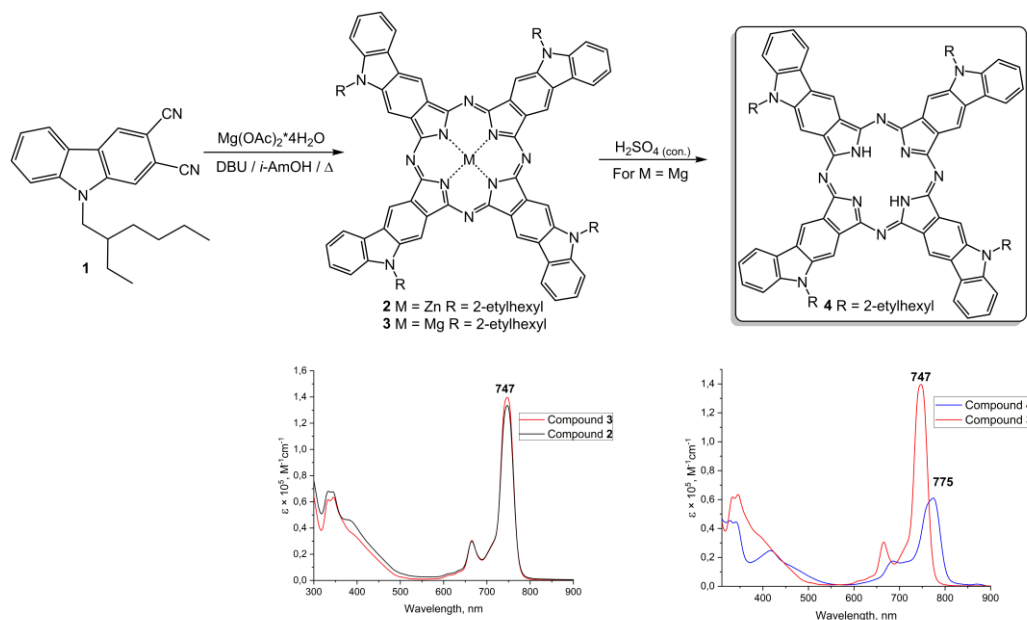
*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, г. Москва, Россия
mikbelousov99@gmail.com*

Целью настоящего исследования являлась разработка подхода к синтезу карбазолоцианинов – аналогов фталоцианинов, содержащих в своей структуре молекулы карбазола, аннелированные к порфиразиновому кольцу. Данные структурные аналоги порфиразинов в перспективе могут обладать улучшенными полупроводниковыми и сенсорными свойствами [1].

Для синтеза целевых карбазолоцианинов был выбран N-(2-этилгексил)-замещенный карбазол **1**, содержащий разветвленный заместитель для обеспечения лучшей растворимости целевых комплексов. Посредством реакции темплатной конденсации были получены новые карбазолоцианины магния и цинка **2–3** с высокими выходами (86-87%). Далее деметаллированием магниевого комплекса **3** в концентрированной серной кислоте впервые был синтезирован свободный карбазолоцианиновый лиганд **4**.

Полученные карбазолоцианины и свободный лиганд были охарактеризованы методами масс-спектрометрии MALDI TOF, а также ИК-Фурье, ^1H ЯМР и UV/Vis спектроскопии. При этом, было отмечено батохромное смещение максимума поглощения в ближнюю ИК-область, вплоть до 775 нм для карбазолоцианинового лиганда **4**.

Для серии полученных карбазолоцианинов также были определены квантовые выходы флуоресценции и генерации синглетного кислорода.



Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 21-73-00162.

1. Kimura M. Carbazole-fused zinc(II) phthalocyanine sensitizers // Asian J. Org. Chem. 2017., V. 6., P. 544-550.

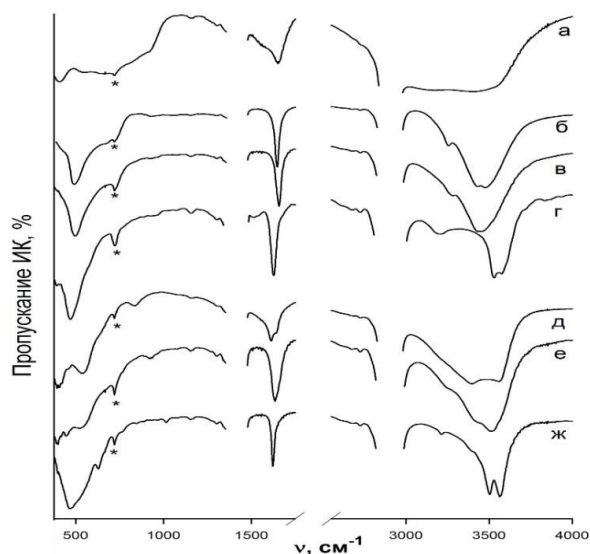
СТРОЕНИЕ И ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РЯДА КРИСТАЛЛОГИДРАТОВ $\text{Zn}_2\text{ZrF}_8 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ – $\text{ZnZrF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – $\text{ZnZr}_2\text{F}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ПО ДАННЫМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

Е.И. Войт, Н.А. Диденко

Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток, Россия

evoit@ich.dvo.ru

Изучено влияние гидратного числа (n) на строение ряда кристаллогидратов $\text{Zn}_2\text{ZrF}_8 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ – $\text{ZnZrF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – $\text{ZnZr}_2\text{F}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Прослежен ход структурных трансформаций в процессе дегидратации соединений. Проанализированы ИК-спектры обсуждаемых кристаллогидратов фторидоцирконатов и продуктов их термораспада.



ИК-спектры $\text{Zn}_2\text{ZrF}_8 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (а), $\text{ZnZrF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (б), $\text{ZnZrF}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (в), $\text{ZnZrF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (г), $\text{ZnZr}_2\text{F}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (д), $\text{ZnZr}_2\text{F}_{10} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (е), $\text{ZnZr}_2\text{F}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ж), – вазелин

Показано, что в ряду соединений $\text{Zn}_2\text{ZrF}_8 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ – $\text{ZnZrF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – $\text{ZnZr}_2\text{F}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с внешнесферными гексааквакатионами цинка стехиметрический фактор F/Zr играет определяющую роль в строении комплексного аниона. При уменьшении n катионы Zn^{2+} сохраняют октаэдрическое окружение, достраиваясь ионами F из анионной подрешетки.

Первая стадия дегидратации фторидоцирконата $\text{Zn}_2\text{ZrF}_8 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ связана с распадом комплексного аниона и уменьшением отношения F/Zr с образованием соединения $\text{ZnZrF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (КЧ Zr 6). Дегидратация $\text{ZnZrF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ протекает ступенчато в три стадии ($T = 100, 120$ и 160°C) с отщеплением на каждом этапе двух молекул H_2O . Уменьшение n в $\text{ZnZrF}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 6, 4, 2$) приводит к изменению степени полимеризации аниона и росту КЧ Zr до 8 в структуре низководного гидрата.

Дегидратация $\text{ZnZr}_2\text{F}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ протекает в три стадии с максимумами эндоэффектов при $90, 140$ и 280°C . В решетках $\text{ZnZr}_2\text{F}_{10} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 6, 4, 2$) определены полимерные слои состава $2[\text{ZrF}_5]^-$ (КЧ Zr 8), объединяющиеся катионами. При $n = 2$ изменяется характер объединения Zr-полиэдров с возрастанием степени «сшивки» анионного слоя (увеличивается число Zr-полиэдров, связанных с каждым Zr-многогранником).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 20-03-00279).

КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ МЕДИ(II), ЦИНКА(II) И ЕВРОПИЯ(III) С L-ГИСТИДИНОМ

М.А. Такаева, Л.Х. Джабраилова

Чеченский государственный университет, г. Грозный, Россия

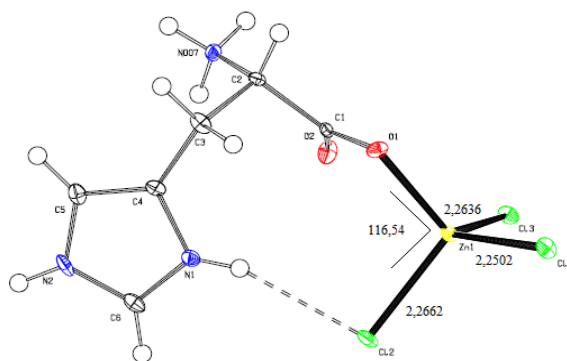
takayeva.75@gmail.com

Хотя комплексообразованию ионов меди(II) с гистидином посвящено большое количество работ, вопрос о способах координации аминокислоты остаётся дискуссионным. Наличие в молекуле гистидина нескольких донорных групп определяет различный характер связывания с ионом металла, который зависит от условий проведения реакции комплексообразования. В этом отношении интересны не только бинарные комплексы, но и разнолигандные, в том числе с участием пептидов и других полипептидных лигандов.

Несмотря на большое количество имеющихся данных, данная тема не теряет свою актуальность. В частности, представляет интерес квантовохимический расчёт и теоретическое обоснование структуры и состава образующихся комплексных форм и установление корреляции с имеющимися экспериментальными данными.

Проведены расчёты пространственного и электронного строения комплексных соединений L-гистидина с его ионизированной формой с медью(II) и цинком(II) различного состава в рамках теории функционала плотности (DFT). Методом спектроскопии ЭПР изучено равновесие в системе медь(II)–L-гистидин в водном растворе в интервале pH = 2–11. Проведено сопоставление теоретических расчётов и данных спектров ЭПР, что позволило предположить следующую координацию окружения иона меди: CuHLL – плоскочетырёхугольная, CuHLL⁺CuLL⁺ – искажённая квадратная пирамида, CuL₂⁺ – октаэдрическое окружение.

По данным спектров ЯМР ¹³C и РСА определили состав, структуру и геометрию координационного узла комплекса Zn(II) с L – гистидином (см. рисунок). По основным параметрам в полученной структуре L – гистидин является монодентатным лигандом. По данным ИК-спектров и спектров люминесценции подтверждено строение и свойства координационного соединения Eu(III) с L-гистидином.



Строение координационного узла комплексного соединения цинка с гистидином

ПОЛУЧЕНИЕ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ПОРФИРИНАТОСШИТЫХ ТРИС-ПИРИДИНОКСИМАТОВ ЖЕЛЕЗА, НИКЕЛЯ(II) И КОБАЛЬТА(III)

С.В. Дудкин¹, С.А. Белова^{1,2}, А.С. Белов^{1,2}, Я.З. Волошин^{1,2}¹Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН,

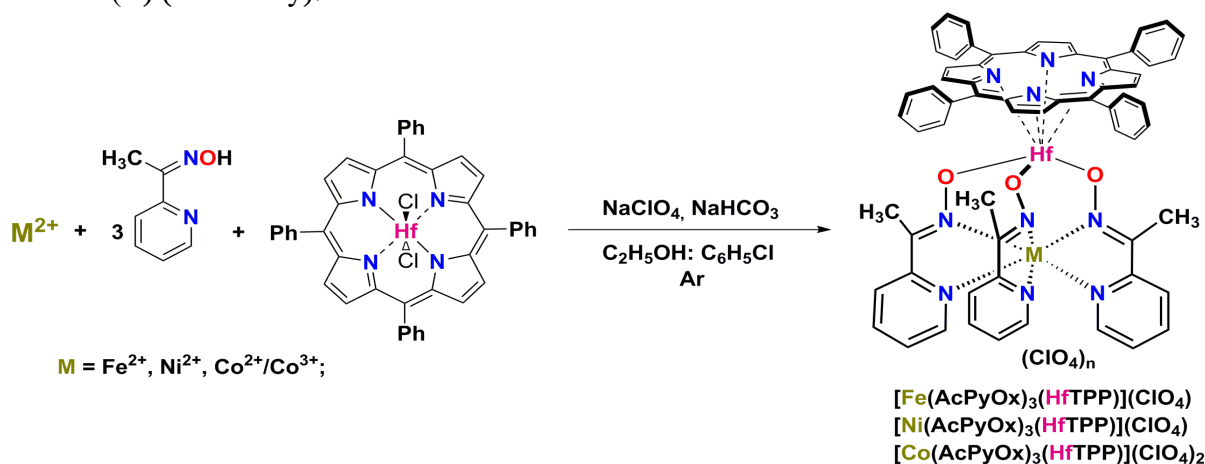
г. Москва, Россия

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

sdudkin@ineos.ac.ru

Макробиициклические комплексы с инкапсулированным ионом металла (клатрохелаты) являются представителями класса координационных соединений с необычными химическими, физическими и спектральными свойствами [1].

Нами разработан прямой метод получения порфириinato-сшитых псевдомакробиициклических трис-пиридиноксиматов железа, никеля(II) и кобальта(III) путём темплатной конденсации 2-ацетилпиридиноксима и мезо-тетрафенилпорфирина гафния(IV) на матрице – ионе соответствующего металла(II) (см. схему).



Состав и строение полученных соединений установлены на основании данных элементного анализа, электронных спектров поглощения, поляризованной ЯМР-спектроскопии, MALDI-TOF масс-спектрометрии.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант РНФ 22-23-00765).

1. Волошин Я.З., Белая И.Г., Кремер Р. Клеточные комплексы металлов: клатрохелаты возвращаются. М.: Граница. 2018.

ДИМЕРНЫЕ САЛИЦИЛГИДРОКСИМАТНЫЕ МЕТАЛЛАМАКРОЦИКЛИЧЕСКИЕ КОМПЛЕКСЫ. СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА

Г.С. Забродина, Р.В. Румянцев, Г.Ю. Жигулин, М.А. Каткова, С.Ю. Кетков

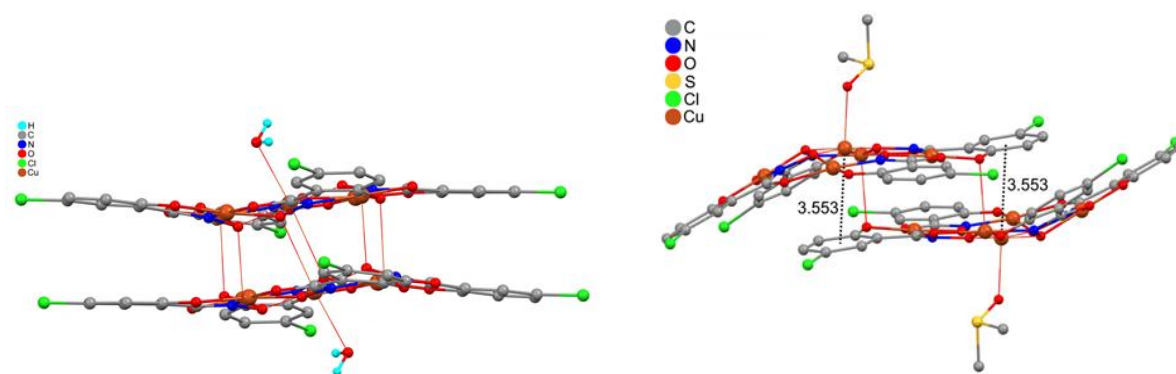
Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН,

г. Нижний Новгород, Россия

kudgs@mail.ru

Гидроксамовые кислоты и их производные известны благодаря их биологическому значению в качестве компонентов антибактериальных, противогрибковых, противораковых средств, потенциальных химиотерапевтических средств, направленных на сердечно-сосудистые заболевания. Гидроксамовые кислоты используются в качестве дитопных лигандов при образовании металакраунов (МС) с повторяющимся – [M-N-O]-звеном в циклической системе, которая делает их стабильными структурами [1]. Салицилгидроксамовая кислота, на основе которой были впервые описаны в 1989 г. металакрауны, используется в качестве органического лиганда, связывающего ионы меди(II) в 12-МС-4 металамакроцикл за счет N,O- и O,O - донирования [2].

На основании 5-замещенной салицилгидроксамовой кислоты и ионов меди(II) синтезированы и охарактеризованы $[12\text{-МС-4}]^{2-}$ металакрауны, где в качестве противоионов выступают внешнесферные катионы Ni^{2+} (см. рисунок).



Димерные $[12\text{-МС-4}]^{2-}$ металакрауны с внешнесферными Ni^{2+} катионами

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 18-13-00356.

1. Katkova M.A. Water soluble polynuclear metallamacrocyclic copper(II) and lanthanide(III) complexes based on amino hydroxamic acids // Russ. J. Coord. Chem. 2018., № 44., P. 284–300.

2. Mezei G., Zaleski C.M., Pecoraro V.L. Structural and functional evolution of metallacrowns // Chem. Rev. 2007., V. 107., P. 4933–5003.

ТРАНСФОРМАЦИЯ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СВОЙСТВ МОЛЕКУЛ КРАСИТЕЛЯ РОЗА БЕНГАЛЬСКАЯ В СМЕСЯХ С МЕТАЛЛИЧЕСКИМИ НАНОЧАСТИЦАМИ

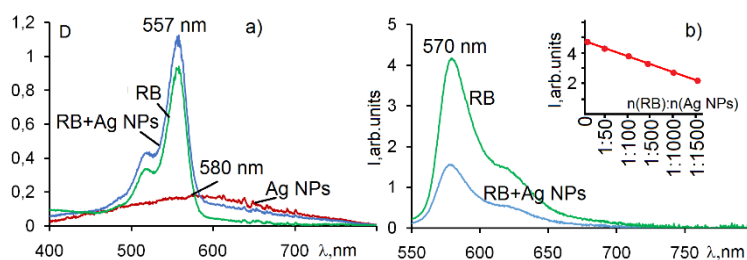
Т.С. Кондратенко, Т.А. Чевычелова, О.В. Овчинников

Воронежский государственный университет, г. Воронеж, Россия

optichka@yandex.ru

Взаимодействие наночастиц благородных металлов с флуоресцентными красителями - важная область исследований, поскольку они могут изменять оптические свойства последних. В работе рассмотрены спектрально-люминесцентные и нелинейно-оптические свойства ксантенового красителя Роза Бенгальская (RB) в присутствии наночастиц серебра (Ag NPs) с плазмонным пиком 570 нм, приходящимся на максимум свечения красителя, а также с плазмонным пиком 850 нм. Наночастицы были получены методом коллоидного синтеза [1] и переведены в этанольный раствор. Смеси получали для Ag NPs и этанольного раствора RB (10^{-5} моль/л).

На рисунке представлены спектры экстинкции и люминесценции этанольного раствора RB и смеси с Ag NPs, максимум экстинкции которых лежит в области свечения красителя. Присутствие плазмонных наночастиц в растворе приводит к тушению свечения мономера RB в полосе 570 нм. На врезке к рисунку 1б показано, что увеличение количества наночастиц в растворе ведет к линейному спаду интенсивности свечения мономера. Для максимальной из использованных концентраций Ag NPs интенсивность люминесценции RB падает в 2,5 раза.



Спектры поглощения (а) и люминесценции (б) смесей RB и Ag NPs и исходных компонентов. На врезке: зависимость интенсивности люминесценции от соотношения числа молекул красителя к числу наночастиц в растворе

Наблюдаемые явления могут быть объяснены как формированием комплексов между молекулами RB и Ag NPs, характерных для ксантеновых красителей [2], так и влиянием поля металлических наночастиц на свойства RB.

Отстройка максимума экстинкции Ag NPs (850 нм) с длиной ребра порядка 85 нм от резонанса с люминесценцией RB также приводит к тушению люминесценции последнего, но для максимальной из использованных концентраций Ag NPs интенсивность люминесценции уменьшается всего в 1,5 раза за счет формирования исключительно их комплексов с RB.

Работа поддержана грантом Президента РФ № МК-3411.2021.1.2.

1. Frank A.J., et. al. Synthesis of silver nanoprisms with variable size and investigation of their optical properties: a first-year undergraduate experiment exploring plasmonic nanoparticles // Journal of Chemical Education. 2010., V. 87., P. 1098–1101.
2. Burget D. et. al. Laser flash photolysis studies of the interaction of Rose Bengal with an iron arene complex // J. Chem. Soc., Farad. Trans., 1998., V. 94., № 13., P. 1849-1854.

ИК-, ЯМР (^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$) И СР-MAS ЯМР (^{13}C , ^{15}N) СПЕКТРОСКОПИЯ ПСЕВДОПОЛИМЕРНЫХ ДИТИОКАРБАМАТНО-ХЛОРИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ РТУТИ(II)

О.В. Лосева¹, Т.А. Родина², А.В. Иванов¹

¹Институт геологии и природопользования ДВО РАН, г. Благовещенск, Россия

²Амурский государственный университет, г. Благовещенск, Россия

losevao@rambler.ru

Получены новые псевдополимерные дитиокарбаматно-хлоридные комплексы ртути(II) с различными типами структурной организации: $[\text{Hg}_2(\text{S}_2\text{CNBu}_2)_2\text{Cl}_2]$ (I) и $[\text{Hg}_4(\text{S}_2\text{CN}^i\text{Bu}_2)_6][\text{Hg}_2\text{Cl}_6]$ (II), детально охарактеризованные методами ИК-спектроскопии, ЯМР (^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$) и СР-MAS ЯМР (^{13}C , ^{15}N).

В ИК-спектрах исследованных соединений одиночные полосы поглощения высокой интенсивности 1506 (I) и 1499 (II) см^{-1} обусловлены валентными колебаниями тиоуреидной группы $\text{N}-\text{C}(\text{S})\text{S}$. Приведенные значения $\nu(\text{C}-\text{N})$, занимающие промежуточное положение между диапазонами валентных колебаний одинарных $\text{C}-\text{N}$ (1250–1360 см^{-1}) и двойных связей $\text{C}=\text{N}$ (1640–1690 см^{-1}), существенно смещены в высокочастотную область, что указывает на частично двойной характер формально одинарной связи $\text{N}-\text{C}(\text{S})\text{S}$. Полосы поглощения средней интенсивности в диапазонах 1175–1157 см^{-1} и 954–949 см^{-1} отнесены к асимметричным (ν_{as}) и симметричным (ν_{s}) валентным колебаниям группы $-\text{C}(\text{S})\text{S}-$ соответственно. Слабые полосы в области 630–617 см^{-1} относятся к колебаниям $\nu(\text{C}-\text{S})$. На область 2960–2870 см^{-1} приходятся полосы поглощения, обусловленные валентными и деформационными колебаниями связей алкильных заместителей в составе Dtc лигандов.

Спектры ЯМР (^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$) I и II в растворе CDCl_3 указывают на индивидуальную природу полученных соединений. В свою очередь, значительно более сложные спектры СР-MAS ЯМР ^{13}C // ^{15}N (δ , м.д.) включают резонансные сигналы химических групп структурно неэквивалентных Dtc лигандов: (I) 198,0 (25,2)*, 196,5 (23,8)* (1:1, $>\text{NC}(\text{S})\text{S}-$; * асимметричные дублеты $^{13}\text{C}-^{14}\text{N}$, в Гц); 60,4 (24,4)*, 60,2, 59,6, 58,6 (1:1:1:1, $>\text{N}-^{\alpha}\text{CH}_2-$); 30,4, 30,1, 29,7, 29,4 (1:1:1:1, $-\beta\text{CH}_2-$); 21,7, 21,6, 21,2, 20,6 (1:1:1:1, $-\gamma\text{CH}_2-$); 16,8, 16,5, 16,2, 15,9 (1:1:1:1, $-\text{CH}_3$) // 147,2 (57,4)**, 143,0 (58,2)** (1:1, $>\text{N}-$); (II) 201,4, 199,9 (1:2, $>\text{NC}(\text{S})\text{S}-$), 67,2, 66,4, 65,9, 65,4 (1:3:1:1, $>\text{N}-\text{CH}_2-$), 29,0, 28,4, 27,5, 26,9 (1:1:2:2, $>\text{CH}-$), 21,8, 21,4, 21,2, 21,0, 20,5, 20,1, 19,8 (1:1:5:2:1:1:1, $-\text{CH}_3$) // 152,5 (48)***, 145,8 (48,3)***, 144,8 (52,6)** (1:1:1, $>\text{N}-$; ** константы $\text{CCB } ^3J(^{15}\text{N}-^{199}\text{Hg})$, в Гц).

Наиболее информативная область $>\text{NC}(\text{S})\text{S}-$ групп в спектрах MAS ЯМР ^{13}C представлена двумя резонансными сигналами: 1:1 (I) или 1:2 (II), что указывает на присутствие в структуре исследуемых комплексов двух или трех групп неэквивалентных Dtc лигандов. Кроме того, в спектре I каждый из обсуждаемых сигналов представлен асимметричным дублетом (1:2) за счет диполь-дипольного взаимодействия ядра ^{13}C с квадрупольным ядром ^{14}N ($I = 1$). Спектры MAS ЯМР ^{15}N включают два (I) или три (II) сигнала равной интенсивности, что согласуется с данными ЯМР ^{13}C . Сложная структура каждого из обсуждаемых сигналов ^{15}N (~1:10:1) определяется двумя дополнительными низкоинтенсивными, симметрично расположенными, спутными линиями. Поскольку природная ртуть содержит нуклид ^{199}Hg ($\mu = 0,5058852$ Я.М., $I = 1/2$), мультиплетная структура резонансного сигнала ^{15}N проявляется за счет спин-спинового взаимодействия ядра ^{15}N с ^{199}Hg : константы $\text{CCB } ^3J(^{15}\text{N}-^{199}\text{Hg})$ 48–58 Гц. Природное содержание нуклида ^{199}Hg , составляющее 16,87 ат.%, определяет наблюдаемый вклад эквидистантных спутных линий в общую интенсивность сигнала ^{15}N .

**СТРУКТУРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ ДВОЙНОГО ГЕТЕРОЯДЕРНОГО
ПСЕВДОПОЛИМЕРНОГО КОМПЛЕКСА СОСТАВА $[\text{Au}(\text{S}_2\text{CN}^i\text{Bu}_2)_2]_2[\text{Hg}_2\text{Cl}_6]$
ПО ДАННЫМ CP-MAS ЯМР (^{13}C , ^{15}N) СПЕКТРОСКОПИИ И РСА**

О.В. Лосева¹, Т.А. Родина², А.В. Иванов¹

¹Институт геологии и природопользования ДВО РАН, г. Благовещенск, Россия

²Амурский государственный университет, г. Благовещенск, Россия

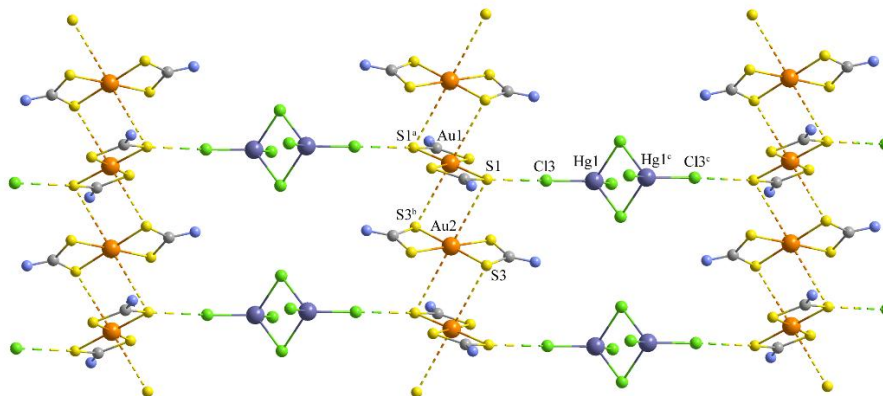
losevao@rambler.ru

Из хемосорбционной системы $[\text{Hg}(\text{S}_2\text{CN}^i\text{Bu}_2)_2]$ – $\text{H}[\text{AuCl}_4]/2\text{M HCl}$ в качестве индивидуальной формы связывания золота из раствора в твердую фазу препаративно выделен двойной гетероядерный псевдополимерный комплекс состава $[\text{Au}(\text{S}_2\text{CN}^i\text{Bu}_2)_2]_2[\text{Hg}_2\text{Cl}_6]$ (**I**). Полученное соединение охарактеризовано методами CP-MAS ЯМР ^{13}C , ^{15}N спектроскопии и РСА.

Спектр CP-MAS ЯМР ^{13}C ожидаемо включает резонансные сигналы $>\text{NC}(\text{S})\text{S}-$, $-\text{CH}_2-$, $>\text{CH}-$ и $-\text{CH}_3$ групп в составе $^i\text{Bu}_2\text{Dtc}$ лигандов. Наиболее информативная в структурном отношении область дитиокарбаматных групп представлена двумя (1:1) сигналами ^{13}C при 197,9 и 191,3 м.д., что отражает присутствие в структуре комплекса двух неэквивалентных лигандов, связанных с золотом(III). Два резонансных сигнала ($\sim 1:1$) в спектре CP-MAS ЯМР ^{15}N , при 158,4 и 146,7 м.д., независимым образом подтверждают выявленную неэквивалентность.

Структурная организация комплекса **I** установлена прямым методом РСА. Как и ожидалось из данных MAS ЯМР ^{13}C и ^{15}N , катионная часть исследуемого соединения представлена двумя структурно-неэквивалентными центросимметричными комплексными ионами золота(III) состава $[\text{Au}(\text{S}_2\text{CN}^i\text{Bu}_2)_2]^+$: *A* с атомом $\text{Au}(1)$ и *B* – $\text{Au}(2)$. Достоверные различия между соответственными длинами связей, а также значениями валентных и торсионных углов в неэквивалентных катионах *A* и *B*, позволяют классифицировать их как конформационные изомеры. В качестве противоиона выступает биядерный анион $[\text{Hg}_2\text{Cl}_6]^{2-}$.

Супрамолекулярная самоорганизация **I** реализуется за счет множественных вторичных взаимодействий $\text{Au}\cdots\text{S}$ и $\text{S}\cdots\text{Cl}$ между ионными структурными единицами комплекса. Так, каждый из изомерных катионов золота(III) *A* и *B* образует неэквивалентные парные вторичные связи $\text{Au}\cdots\text{S}$ с двумя ближайшими соседями, что приводит к их структурному упорядочению в форме линейных псевдополимерных цепей $(\cdots\text{A}\cdots\text{B}\cdots)_n$. Между катионными супрамолекулярными цепями локализованы биядерные анионы ртути(II), которые за счет халькогенных взаимодействий $\text{C}-\text{S}\cdots\text{Cl}$ объединяют катионные цепи в 2D-псевдополимерный слой (см. рисунок).



Фрагмент 2D-супрамолекулярного катион-анионного слоя в структуре **I**.
Алкильные заместители не приведены

ГЕТЕРОЯДЕРНЫЙ ПСЕВДОПОЛИМЕРНЫЙ КОМПЛЕКС СОСТАВА $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_3\text{H}_7)_2\}_2]_2[\text{ZnCl}_4]$: СТРУКТУРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ, ИК- И CP-MAS ЯМР (^{13}C , ^{15}N) СПЕКТРОСКОПИЯ

О.В. Лосева¹, Т.А. Родина², А.В. Иванов¹

¹Институт геологии и природопользования ДВО РАН, г. Благовещенск, Россия

²Амурский государственный университет, г. Благовещенск, Россия

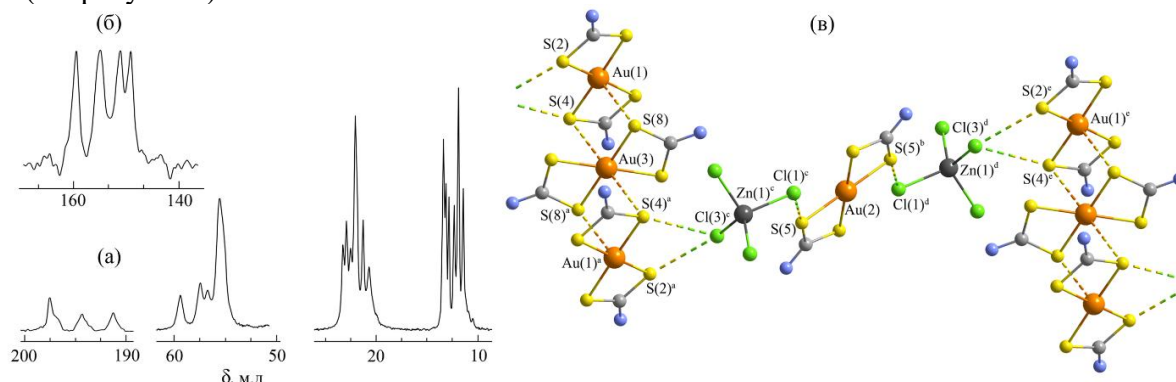
losevao@rambler.ru

Изучено взаимодействие биядерного дипропилдитиокарбамата цинка, $[\text{Zn}_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_3\text{H}_7)_2\}_4]$ с раствором $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ в 2 М HCl . В качестве основной формы связывания золота(III) из исследуемой гетерогенной системы был выделен двойной ионный комплекс состава $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_3\text{H}_7)_2\}_2]_2[\text{ZnCl}_4]$ (**I**), охарактеризованный методом РСА, ИК- и CP-MAS ЯМР (^{13}C , ^{15}N) спектроскопии.

В ИК-спектре кристаллического комплекса **I** наблюдается высокоинтенсивная одиночная полоса поглощения при 1548 см^{-1} , характерная для валентных колебаний связи $\text{C}-\text{N}$ в дитиокарбаматных группах $>\text{NC}(\text{S})\text{S}-$. К валентным колебаниям группы $-\text{C}(\text{S})\text{S}-$ отнесены полосы поглощения средней интенсивности при $1149\text{ (}v_{\text{as}}\text{)}$ и $959\text{ (}v_{\text{s}}\text{)}$ см^{-1} ; полосы в области $557\text{--}749\text{ см}^{-1}$ обусловлены колебаниями $\nu(\text{C}-\text{S})$. Поглощения в диапазоне $2874\text{--}2964\text{ см}^{-1}$ связаны с валентными и деформационными колебаниями связей алкильных заместителей в составе Dtc лигандов.

Спектр CP-MAS ЯМР ^{13}C комплекса **I** включает резонансные сигналы $>\text{NC}(\text{S})\text{S}-$, $>\text{NCH}_2-$, $-\text{CH}_2-$ и $-\text{CH}_3$ групп в составе Pr_2Dtc лигандов (см. рисунок а). Четыре сигнала ^{13}C (1:1:1:1) дитиокарбаматных групп указывают на присутствие в структуре соединения четырех неэквивалентных Pr_2Dtc лигандов. Экспериментальный CP-MAS ЯМР ^{15}N спектр (см. рисунок б) независимым образом подтверждает выявленную неэквивалентность дитиокарбаматных лигандов. Хим. сдвиги $^{13}\text{C}/^{15}\text{N}$ $>\text{NC}(\text{S})\text{S}-$ групп лежат в диапазоне $191,5\text{--}197,6/149,3\text{--}159,7$ м.д., что полностью соответствует представлению о связывании Pr_2Dtc лигандов золотом в форме катионов состава $[\text{Au}(\text{S}_2\text{CNPr}_2)_2]^+$.

Структура **I**, установленная методом РСА, включает три вида неэквивалентных комплексных катионов $[\text{Au}(\text{S}_2\text{CNPr}_2)_2]^+$: нецентросимметричный *A* с атомом $\text{Au}(1)$ и центросимметричные *B* – $\text{Au}(2)$ и *C* – $\text{Au}(3)$ в соотношении 2:1:1, что согласуется с данными MAS ЯМР (^{13}C , ^{15}N). Анионная часть представлена искаженно-тетраэдрическим $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$. Самоорганизация сложной псевдополимерной структуры **I** обусловлена связыванием комплексных катионов и анионов вторичными взаимодействиями $\text{Au}\cdots\text{S}$ и $\text{S}\cdots\text{Cl}$ невалентного типа (см. рисунок в).



Спектры CP-MAS ЯМР ^{13}C (а) и ^{15}N (б); супрамолекулярная катион-анионная псевдополимерная лента (в) соединения **I**. Вторичные связи $\text{Au}\cdots\text{S}$ и $\text{S}\cdots\text{Cl}$ показаны пунктиром. Алкильные заместители не приведены

**ИЗУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ V(V)
С 4-(2',3',4'-ТРИГИДРОКСИФЕНИЛ)-3-СУЛЬФО-5-НИТРОФЕНИЛАЗО
БЕНЗОЛОМ В ПРИСУТСТВИИ ТРЕТЬЕГО КОМПОНЕНТА**

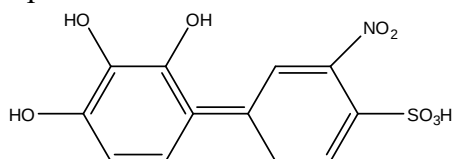
М. Цинцадзе¹, П. Цигнадзе¹, В.И. Марданова², Ф.М. Чырагов²

¹*Грузинский технический университет, г. Тбилиси, Грузия*

²*Бакинский государственный университет, г. Баку, Азербайджан*

Известно, что соединения ванадия(V) применяются в различных областях промышленности – для придания определенных свойств стали и другим сплавам, в качестве катализатора в каталитических реакциях, в полупроводниковой и лакокрасочной промышленности. Оксиды ванадия, как ингибиторы в биологических системах при синтезе энзимов и аминов, для регулирования нормы сахара, но его высокие концентрации действуют на живые организмы токсически и генотоксически. С этой точки зрения разработка уникальных методик для определения этого металла в подобных объектах является одной из главных задач, стоящих перед аналитиками.

В представленной работе фотометрическим методом исследовано комплексообразование ванадия(V) с 4-(2',3',4'-тригидроксифенил)-2-нитро, 1-сульфоазобензол (R). В представленной работе нами было изучено комплексообразование ванадия с R в присутствии и в отсутствии катионных поверхностно-активных веществ (КПАВ) (цетилпиридинийхлорид (ЦПСи), цетилпиридинийбромид (ЦПБр), цетилтри-метиламмонийбромид (ЦТМАБр)). Реагент синтезирован по известной методике, его состав и строение установлены методами элементного анализа и ИК-спектроскопии.



Изучение зависимости комплексообразования от pH показал, что выход комплекса VR наблюдается при pH = 5, $\lambda_{\text{max}} = 429$ нм. Реагент имеет максимум светопоглощения при 395 нм. Максимум светопоглощения разнолигандных комплексов V(V) смещен гипсохромно по отношению к максимуму поглощения бинарного комплекса $\lambda_{\text{max}} = 436$ нм, 439 нм, 442 нм соответственно. Оптимальная pH комплексообразования смещается в кислую область 4,0 и 3,0 соответственно. Изучено влияние концентрации третьего компонента и реагента на комплексообразование. Установлено соотношение реагирующих компонентов, которое составляет 1:1 и 1:2:2. А также была установлена подчиняемость закону Бера. Результаты анализа представлены в таблице.

Таблица

Спектрофотометрические характеристики комплексов ванадия(V)

Комплексы	pH _о пт	λ_{max} , нм	$\Delta\lambda$	Сотношение компонентов	ε	Подчинение закону Бера, мкг/мл	$\lg\beta$
VR	5,0	429	46	1:1	13000	0,204–2,04	$4,94 \pm 0,03$
VR-SPCl	4,0	436	53	1:2:2	24000	0,102–1,63	$9,12 \pm 0,06$
VR-SPBr	4,0	439	56	1:2:2	27000	0,041–1,63	$9,72 \pm 0,04$
VR-STMABr	3,0	442	59	1:2:2	32400	0,051–1,428	$10,42 \pm 0,06$

ДИМЕТИЛГЛУТАРИЛФУЛЛЕРИДЫ БИСАРЕНХРОМА

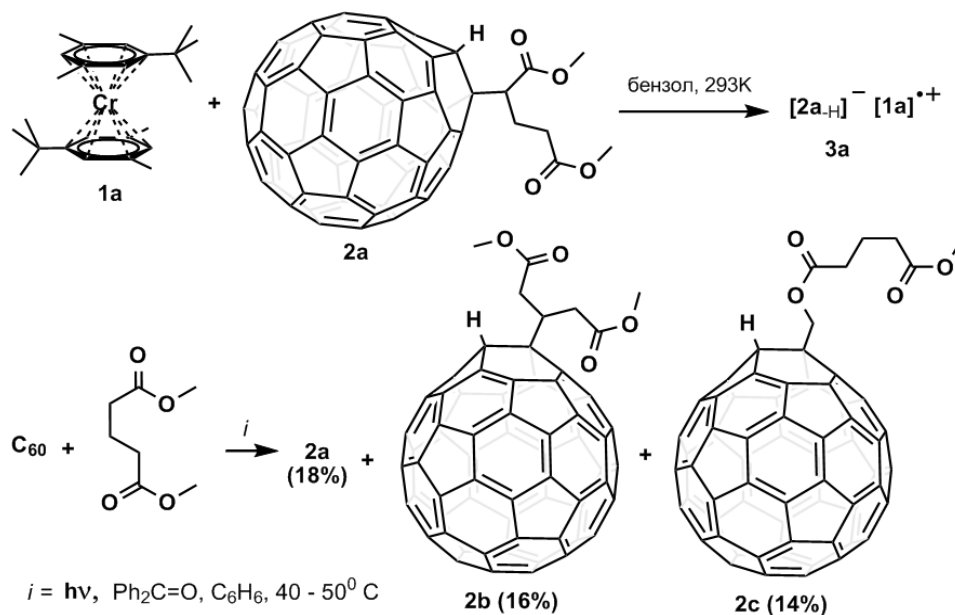
Г.В. Маркин, С.Ю. Кетков, В.А. Куропатов, М.А. Лопатин, А.А. Беликов

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

г. Нижний Новгород, Россия.

mag@iomc.ras.ru

Бис(3,5-диметилтретбутилбензол)хром (**1a**) реагирует с 1-(1,5-диметокси-1,5-диоксопентан-2-ил)-1,2-дигидро[60]фуллереном (**2a**) в растворе бензола, образуя в осадке ион-радикальную соль 1-(1,5-диметокси-1,5-диоксопентан-2-ил)-1-гидро[60]фуллеридбис(3,5-диметилтретбутилбензол)хрома **3a**. Фуллерид **3a** хорошо растворим в ТГФ. Спектр ЭПР фуллерида **3a** в растворе ТГФ содержит сигнал со сверхтонкой структурой характерной для катион-радикала $[1a]^{+\bullet}$, тогда как NIR-спектр показывает поглощение в интервалах 980–1000 нм и 540–610 нм характерно для аниона $[2a_H]^-$, что подтверждает ионное строение фуллерида **3a**.



Фуллерен **2a** наряду с 1-(1,5-диметокси-1,5-диоксопентан-3-ил)-1,2-дигидро[60]фуллереном (**2b**) и 1-((5-метокси-5-оксопентаноилокси)метил)-1,2-дигидро[60]фуллереном (**2c**) получены УФ-облучением C_{60} с диметилowym эфиром глутаровой кислоты и бензофеноном (мольное соотношение 1:360:120) в растворе бензола. Фуллерены **2a-c** хорошо растворимы в бензоле и были выделены путем удаления растворителя и избытка диметилглутарата и бензофенона в вакууме, с последующей хроматографией на силикагеле в бензоле. Первым элюируется фуллерен **2a**, затем **2b** и **2c**.

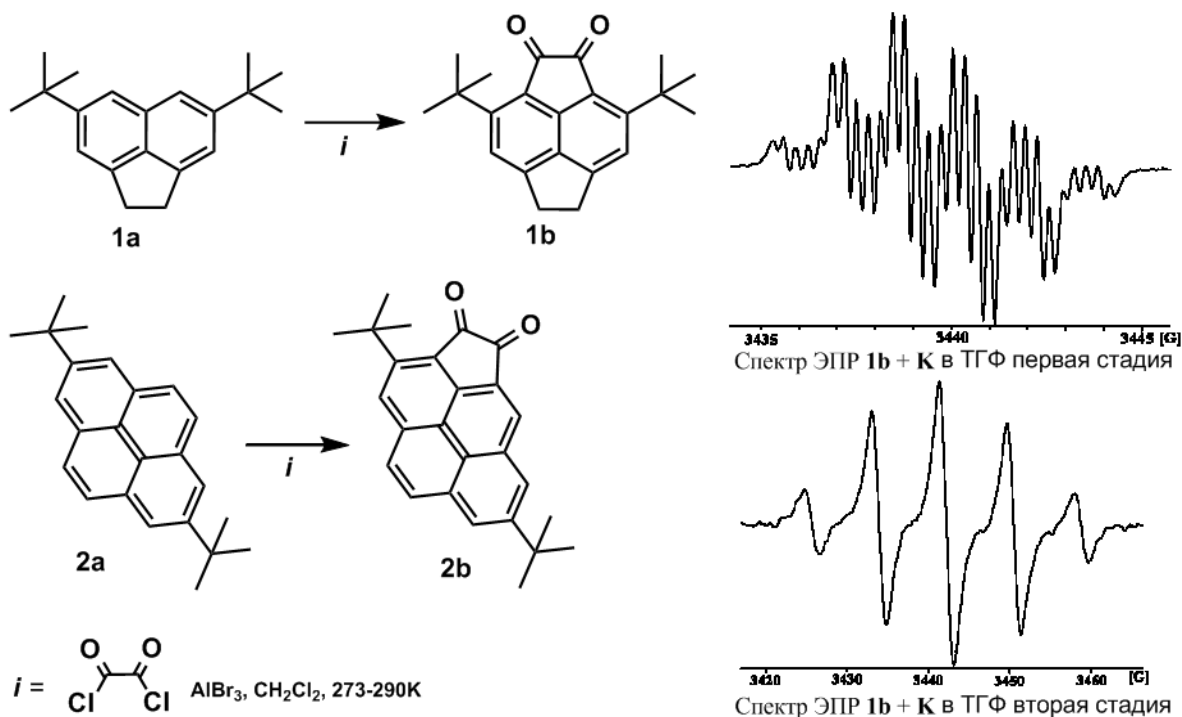
Работа выполнена в рамках госзадания с использованием «Аналитический центр ИМХ РАН» при поддержке гранта «Обеспечение развития материально-технической инфраструктуры центров коллективного пользования научным оборудованием» (RF----2296.61321X0017, Номер Соглашения 075-15-2021-670).

1,2-ДИКЕТО-3,8-ДИ-ТРЕТ-БУТИЛПИРАЦЕН И 2,7-ДИ-ТРЕТ-БУТИЛЦИКЛОПЕНТА[CD]ПИРЕН-3,4-ДИОН РЕАКЦИЯ С КАЛИЕМ

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

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

4,7-Ди-трет-бутилаценафтен (**1a**) и 2,7-ди-трет-бутилпирен (**2a**) взаимодействуют с оксалилхлоридом в присутствии бромистого алюминия в мольном соотношении 1:1.2:2 в растворе хлористого метилена с образованием 1,2-дикето-3,8-ди-трет-бутилпирацена (**1b**) и 2,7-ди-трет-бутилциклопента[cd]пирен-3,4-диона (**2b**) соответственно.



Дикетоны **1b** и **2b** хорошо растворимы в бензоле и были очищены возгонкой в вакууме, перекристаллизованы из смеси гексан:бензол и дополнительно очищены хроматографией на силикагеле с бензолом в качестве элюента. Согласно динамике спектров ЭПР, дикетон **1b** взаимодействует с калием в растворе ТГФ в несколько стадий с образованием различных продуктов восстановления.

Работа поддержана грантами РФФИ (№ 20-03-00659), РНФ (№ 18-13-00356) с использованием «Аналитический центр ИМХ РАН» при поддержке гранта «Обеспечение развития материально-технической инфраструктуры центров коллективного пользования научным оборудованием» (RF----2296.61321X0017, Номер Соглашения 075-15-2021-670).

**АЗОМЕТИНОВЫЕ СОЕДИНЕНИЯ 2,4,6-ТРИМЕТИЛАНИЛИНА
С ГАЛОГЕНЗАМЕЩЕННЫМИ 2-ГИДРОКСИБЕНЗАЛЬДЕГИДА
И КОМПЛЕКСЫ ЦИНКА(II) НА ИХ ОСНОВЕ**

*М.С. Милутка¹, А.С. Бурлов¹, В.Г. Власенко², Ю.В. Кощенико¹,
Е.В. Коршунова¹, А.Л. Тригуб³, А.А. Зубенко⁴, А.И. Клименко⁴, А.Н. Гусев⁵*
¹НИИ физической и органической химии Южного федерального университета,
г. Ростов-на-Дону, Россия

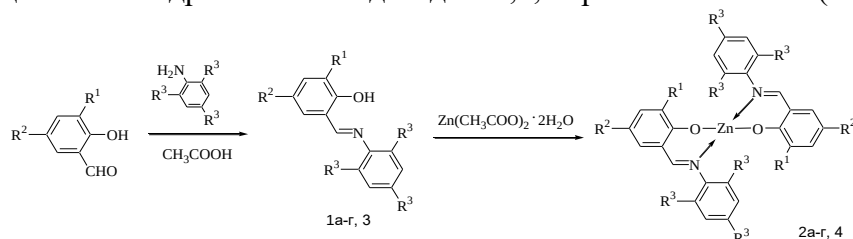
²НИИ физики Южного федерального университета, г. Ростов-на-Дону, Россия

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

⁴Северо-Кавказский зональный научно-исследовательский ветеринарный институт,
г. Новочеркасск, Россия

⁵Крымский федеральный университет им. В.И. Вернадского, г. Симферополь, Россия
milutka.maxim@yandex.ru

Синтезирована новая серия азометиновых соединений 2,4,6-триметиланилина с галогензамещенными 2-гидроксибензальдегида, комплексов цинка(II) на их основе, изучены их фотолюминесцентные свойства и биологическая активность. Азометиновые соединения **1а-г** получали конденсацией в ледяной уксусной кислоте соответствующих галогензамещенных 2-гидроксибензальдегида и 2,4,6-триметиланилина (см. схему).



$R^1 = H, R^2 = Cl, R^3 = CH_3$ (**1a, 2a**); $R^1 = H, R^2 = Br, R^3 = CH_3$ (**1b, 2b**);
 $R^1 = R^2 = Cl, R^3 = CH_3$ (**1c, 2c**); $R^1 = R^2 = Br, R^3 = CH_3$ (**1d, 2d**); $R^1 = R^2 = R^3 = H$ (**3, 4**)

Синтез азометинов **1а-г, 3** и комплексов цинка **2а-г, 4**

Структура азометинов и комплексов цинка(II) определена методами элементного анализа, ИК, ¹H ЯМР и рентгеновской спектроскопии поглощения. Из анализа EXAFS рентгеновских Zn K-краев поглощения установлено, что все комплексы состава ZnL₂ имеют тетраэдрическое строение с близкими значениями длин связей Zn-O и Zn-N. Исследованы фотолюминесцентные свойства азометинов и комплексов цинка в растворе хлористого метилена и в твердом виде. Измеренные значения квантовых выходов фотолюминесценции для комплексов цинка **2а-г** (0,45–2,02%) в твердом виде оказались ниже по сравнению со значениями φ_{фл} для соответствующих азометинов **1а-г** (4,66–12,65%) и значительно ниже значения для незамещенного комплекса **4** (30,93%). Средние времена жизни фотолюминесценции для азометинов и их комплексов мало отличаются и находятся в интервале от 2,00 до 2,87 нс. Методом термогравиметрического анализа (ТГА) изучена термическая устойчивость комплексов цинка(II). Термическая стабильность комплексов увеличивается в ряду **4** (255 °С) < **2а** (355 °С) ≈ **2г** (355 °С) < **2б** (380 °С) ≈ **2в** (380 °С), указывая, что введение заместителей в молекулу азометина, приводит к значительному увеличению термической устойчивости. Изучена протистостатическая, антибактериальная и фунгистатическая активности азометинов и комплексов цинка. Найдено, что замена в азометинах и комплексах, содержащих 2 атома хлора в альдегидном фрагменте, хлорсодержащих анилинов на 2,4,6-триметиланилин приводит к увеличению протистостатической активности в 4–16 раз.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 20-33-90044 «Аспиранты»).

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА ПОЛИЯДЕРНЫХ ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ 3d- И 4f-МЕТАЛЛОВ С ПИРИДОНАТНЫМИ И КАРБОКСИЛАТНЫМИ ЛИГАНДАМИ

М.Е. Никифорова, М.А. Кускин, А.А. Сидоров, И.Л. Еременко

*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, г. Москва, Россия
nikiforova-marina@yandex.ru*

Химия полиядерных соединений в настоящее время является одним из наиболее интенсивно развивающихся направлений координационной и элементоорганической химии. Полиядерные комплексы являются перспективными исходными соединениями для получения гетерогенных катализаторов, порошков и пленок металлических, интерметаллидных и оксидных материалов. Эффективным подходом к синтезу полиядерных соединений является использование разнообразных мостиковых лигандов. В качестве такого мостикового лиганда мы использовали 2-гидроксипиридин и его производное – 2-гидрокси-6-метилпиридин.

Установлено, что взаимодействие $[\text{Co}(\text{Piv})_2]_n$ или $[\text{Ni}(\text{Piv})_2]_n$ и $[\text{Ln}(\text{Piv})_3]_n$ с 2-гидрокси-6-метилпиридином (Hmhp) приводит к формированию гетерометаллических комплексов $[\text{M}_6\text{Ln}_2(\text{OH})_4(\text{Piv})_{10}(\text{mhp})_4(\text{Hmhp})_2]$ (где $\text{M} = \text{Co}^{2+}$ или Ni^{2+} , для Co^{2+} $\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}, \text{Gd}^{3+}$, для Ni^{2+} $\text{Ln} = \text{Sm}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$). В молекуле полученных изоструктурных комплексов $[\text{M}_6\text{Ln}_2(\text{OH})_4(\text{Piv})_{10}(\text{mhp})_4(\text{Hmhp})_2]$ все атомы переходного металла находятся в октаэдрическом окружении, образуя додекаэдр, а координационное число атома лантанида равно восьми.

Использование $[\text{Gd}(\text{Piv})_3]_n$ в реакции с $[\text{Ni}(\text{Piv})_2]_n$ и Hmhp приводит к образованию комплекса меньшей ядерности $[\text{Ni}_4\text{Gd}(\text{OH})_2(\text{Piv})_7(\text{mhp})_2(\text{HPiv})(\text{Hmhp})_2]$. В соединении атом гадолиния(III) связан с атомами никеля(II) мостиковым атомом кислорода гидроксогруппы и мостиковыми анионами триметилуксусной кислоты. Два 6-метил-2-пиридонных аниона являются хелатно-мостиковыми и связывают четыре атома никеля между собой.

При использовании незамещенного 2-гидроксипиридина (Hhp) в реакции с $[\text{Ni}(\text{Piv})_2]_n$ и $[\text{Eu}(\text{Piv})_3]_n$ получен восьмиядерный гетерометаллический комплекс, содержащий шесть атомов никеля(II) и два атома европия(III) $[\text{Ni}_6\text{Eu}_2(\text{OH})_4(\text{Piv})_8(\text{hp})_6(\text{Hhp})_2]$. Комплекс имеет строение близкое к гетерометаллическому комплексу с 6-метил-производным. Однако в данном комплексе количество пивалатных анионов меньше и места пивалатных анионов занимают два 2-пиридонатных аниона. По-видимому, присутствие дополнительных 2-пиридонатных анионов связано с отсутствием метильного заместителя у шестого атома углерода 2-гидроксипиридина, который создает определенные дополнительные стерические затруднения.

Строение продуктов реакции охарактеризовано методом РСА. Все соединения исследованы методами ИК-спектроскопии и элементного анализа, изучены магнитные свойства гетерометаллических комплексов $[\text{Co}_6\text{Ln}_2(\text{OH})_4(\text{Piv})_{10}(\text{mhp})_4(\text{Hmhp})_2]$ (где $\text{Ln} = \text{атомы } \text{Gd}^{3+} \text{ или } \text{Eu}^{3+}$) и $[\text{Ni}_6\text{Eu}_2(\text{OH})_4(\text{Piv})_8(\text{hp})_6(\text{Hhp})_2]$.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований и программ Российской академии наук.

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ СКАНДИЯ(III) С (2-ГИДРОКСИ-5-Тр-БУТИЛФЕНИЛАЗО)-4'-НИТРОБЕНЗОЛОМ И ПОСЛЕДУЮЩЕЕ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЕ ЕГО ОПРЕДЕЛЕНИЕ

*А.М. Пашаджанов¹, Т.М. Исмаилов², Н.И. Исмаилов¹,
М.М. Агамалиева¹, Г.О. Гасанова¹*

Институт катализа и неорганической химии им. акад. М. Нагиева

НАН Азербайджана, г. Баку, Азербайджан

Азербайджанский медицинский университет, г. Баку, Азербайджан

aydin.pashajanov@gmail.com

Проведено исследование комплексообразования скандия с азопроизводным паратрет-бутилфенола-(2-гидрокси-5-Тр-бутилфенилазо)-4'-нитробензолом (НР), а также условий экстракционного концентрирования и последующего атомно-абсорбционного определения скандия в сплавах и почвах.

Спектрофотометрическим методом изучено комплексообразование Sc(III) с НР. Оптимальные значения рН комплексообразования 2,0–3,0. Комплекс Sc(III) образуется сразу после смешивания компонентов и устойчив более 2-х суток. Рассчитаны спектрофотометрические характеристики комплекса, определен его состав различными методами. Комплексообразование сопровождается батохромным сдвигом максимума поглощения реагента от 370 нм до 470 нм. Методами сдвига равновесия и изомолярных серий установлено, что соотношение Sc:R равно 1:2. Методом Соммера найдено, что в процессе комплексообразования из каждой молекулы реагента выделяется один протон. Методом Комаря рассчитаны константа устойчивости комплекса ($\beta_K = 3,80 \cdot 10^{10}$), а также константа равновесия реакции комплексообразования ($3,2 \cdot 10^4$). Молярный коэффициент поглощения равен $(2,0–2,5) \cdot 10^4$. Для экстракции комплекса в качестве экстрагентов изучены следующие органические растворители: хлороформ, дихлорэтан, четыреххлористый углерод, бензол, толуол, ксилол, гексан и бутанол-1.

Проведенное исследование показывает, что атомное поглощение Sc(III) уменьшается при использовании галогенсодержащих растворителей. Бутанол-1 оказался наиболее пригодным для атомно-абсорбционного (АА) анализа. Он не изменяет режим горения пламени и не создает фона в области аналитической линии Sc(III). Бутанол-1 поддерживает стабильное горение пламени, что дает возможность определить Sc(III) при непосредственном распылении экстракта в пламя. Следует отметить, что при непосредственном распылении органической фазы в пламя, чувствительность определения Sc(III) увеличивается. Экстрагируемость комплекса оценивали коэффициентом распределения и степенью экстракции. Равновесные концентрации Sc(III) в водной фазе определяли АА методом. Содержание Sc(III) в органической фазе находили по разности. Степень однократного извлечения комплекса Sc(III) бутанолом-1 равна 96-98%. Изучено влияние сопутствующих ионов на экстракционно-атомно-абсорбционное (ЭАА) определение Sc(III) с НР. Установлено, что большие количества щелочных и щелочноземельных металлов и РЗЭ не мешают определению Sc(III). На основе проведенных исследований разработана ЭАА методика определения микрограммовых количеств Sc(III) в почвах. Содержание Sc(III) находят по градуировочному графику. Установлены интервалы концентраций, где соблюдается закон Бера. Градуировочный график линеен при концентрации Sc(III) 1-10 мкг/мл. На основе полученных данных разработана методика ЭАА определения Sc(III) в сплавах и почвах. Правильность методики проверена на Гос. стандартных образцах почвы СП-1, СП-3.

**КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ КОБАЛЬТА(II) И НИКЕЛЯ(II)
С N,N'-ДИФЕНИЛДИТИОМАЛОНДИАМИДОМ**

**Н.В. Пашевская, А.В. Парсалова, Э.В. Скорикова, А.В. Беспалов,
В.В. Доценко, Н.Н. Буков**

*Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия
phv2@yandex.ru*

N,N'-дифенилдитиомалондиамид (DPHDTM) и его комплексы с металлами благодаря высокой биологической активности перспективны в качестве противомикробных агентов в отношении возбудителя брюшного тифа, сенной и чумной палочки, ингибиторов гамма-секретазы при лечении болезни Альцгеймера, создания противоопухолевых препаратов из-за репаративного действия в отношении ДНК для терапии различных форм онкозаболеваний [1].

Являясь амбидентатным лигандом, DPHDTM способен бидентатно связываться с ионом-комплексообразователем через S,S-, S,N- и N,N-донорные центры за счет метиленового мостика между тиокарбонильными группами. При $\text{pH} > 8$ происходит депротонирование N,N'-дифенилдитиомалондиамида, где он существует преимущественно в анионной форме [2]. Таким образом, в зависимости от pH среды возможно образование анионных, катионных и нейтральных комплексов металлов с DPHDTM.

Нами было исследовано комплексообразование DPHDTM с ионами Co^{2+} и Ni^{2+} в зависимости от pH среды. По данным химического анализа в щелочной среде при $\text{pH} > 9$ образуются соединения $\text{NH}_4[\text{Co}(\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{S}_2)_3]$ и $[\text{Ni}(\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{S}_2)_2]$ с выходом реакции 50 и 80% соответственно. В сильноокислой среде, создаваемой концентрированной HCl, из этанольного раствора были получены кристаллы ярко-зеленого цвета состава $[\text{Co}(\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{S}_2)_3]\text{Cl}_2$. Методом электронной спектроскопии установлено, что полосы при 214 нм ($\epsilon = 34600$) и при 304 нм ($\epsilon = 26800$), наблюдаемые в спектре и отвечающие $\pi \rightarrow \pi^*$ хромофорной группы лиганда, в комплексном соединении претерпевают сдвиг к 223 и 336 нм соответственно.

Для установления способа координации DPHDTM, полученные комплексы исследовали методом инфракрасной спектроскопии. Также было произведено моделирование структур с целью определения возможной геометрии, из которой были рассчитаны колебательные частоты в спектрах с последующим соотношением с полученными экспериментально частотами. Оптимизацию геометрии и расчет колебательных частот осуществляли в программном пакете ORCA, при помощи гибридного DFT-метода Гримме PBEh-3c (гибридный функционал PBE0, базис def2-SVP, дисперсионная поправка D3, поправка геометрического противовеса gCP). Предварительный поиск оптимальных конформеров осуществляли методом молекулярной механики при помощи потенциала MMFF94. Комплексы кобальта(II) $\text{NH}_4[\text{Co}(\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{S}_2)_3]$ и $[\text{Co}(\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{S}_2)_3]\text{Cl}_2$ имеют искаженную октаэдрическую структуру. Комплекс никеля(II) $[\text{Ni}(\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{S}_2)_2]$ является плоско-квадратным. Методом ИК-спектроскопии установлена бидентатная с S,S-координация DPHDTM к иону-комплексообразователю во всех полученных комплексных соединениях.

1. Filimonov D., Druzhilovskiy D., Lagunin A., Glorizova T., Rudik A., Dmitriev A., Pogodin P., Poroirov V. Computer-aided prediction of biological activity spectra for chemical compounds: opportunities and limitation // Biomed. Chem. Res. Methods. 2018., V. 1., № 1.

2. Синоцко А.Э., Беспалов А.В., Пашевская Н.В., Доценко В.В., Аксенов Н.А., Аксенова И.В. N,N'-дифенилдитиомалондиамид: исследование особенностей строения, кислотных свойств и оценка биологической активности in silico // Журнал общей химии. 2021., Т. 91. № 11., С. 1658–1673.

СИНТЕЗ И СПЕКТРЫ КРС ХЛОРОКОМПЛЕКСОВ PCl_5 С ХЛОРИДАМИ ОДНО- И ДВУХВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ В СРЕДЕ СЖИЖЕННОГО HCl

А.Б. Салюлев, Э.Г. Вовкотруб

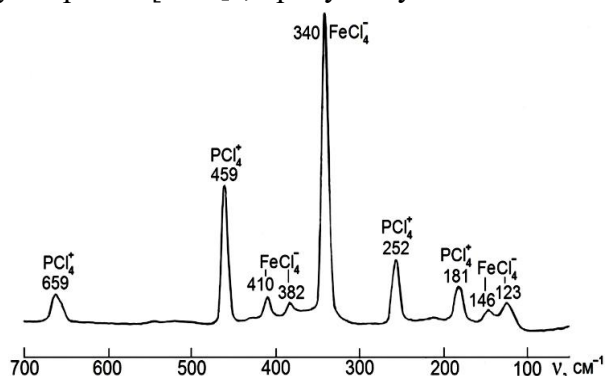
Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия
salyulev@ihte.uran.ru

Пентахлорид фосфора образует с хлоридами почти всех многовалентных элементов ЭCl_n (с $n = 3-5$) комплексные соединения $x\text{PCl}_5 \cdot y\text{ЭCl}_n$, имеющие в своем составе комплексные катионы $[\text{PCl}_4]^+$ и анионы $[\text{ЭCl}_{n+m}]^m-$. При уменьшении заряда и увеличении размера катиона элемента Э понижается прочность (и сама возможность образования) соединений $x\text{PCl}_5 \cdot y\text{ЭCl}_n$. Хлориды двух- и одновалентных элементов, как полагалось ранее, в подавляющем большинстве своем неспособны создавать соединения указанного типа с пентахлоридом фосфора. В настоящей работе проверяли возможность образования новых хлорокомплексов.

Порошки хлоридов щелочных, щелочноземельных и некоторых переходных металлов вместе с PCl_5 в течение нескольких суток выдерживали в среде безводного сжиженного хлороводорода (в котором PCl_5 хорошо растворим) при комнатной температуре в запаянных кварцевых ампулах. Затем содержимое ампул исследовали под микроскопом Раман-спектрометра «Renishaw U1000» (Ar^+ -лазер с $\lambda = 514,5$ нм, мощность до 25 мВт).

Методом КРС-спектроскопии в поверхностном слое кристаллов MgCl_2 , MnCl_2 , CoCl_2 , NiCl_2 , CuCl_2 , CdCl_2 и ZnCl_2 зафиксировано присутствие комплексных катионов $[\text{PCl}_4]^+$: $\nu_1(\text{A}_1) - 458$ (сильн.), $\nu_2(\text{E}) - 177$ (средн.), $\nu_3(\text{F}_2) - 658$ (слаб.) и $\nu_4(\text{F}_2) - 250$ (сильн.) см^{-1} и анионов соответствующего металла. Это свидетельствует об образовании комплексных хлоридов фосфора(V), подобных известным.

Взаимодействие PCl_5 , растворенного в жидком HCl , с кристаллами FeCl_2 сопровождается повышением степени окисления железа с II до III с образованием комплексного соединения $[\text{PCl}_4]^+ \cdot [\text{FeCl}_4]^-$. Спектр КРС этого соединения показан ниже. В нем, кроме полос группировки $[\text{PCl}_4]^+$, присутствуют полосы аниона $[\text{FeCl}_4]^-$ (T_d).



Спектр КРС кристаллов FeCl_2 после выдержки в жидком безводном HCl при 25 °С в присутствии PCl_5

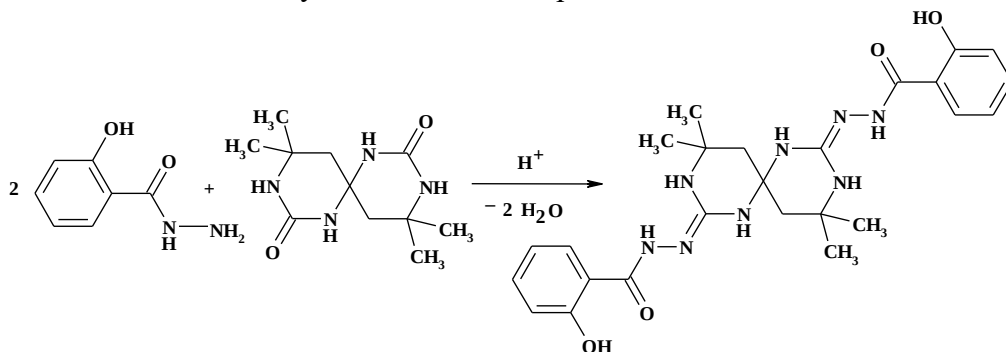
Признаков взаимодействия PCl_5 с CaCl_2 , SrCl_2 , BaCl_2 , PbCl_2 , AgCl и почти всеми хлоридами щелочных металлов нами не обнаружено. Только с хлоридом цезия образуется известный хлорокомплекс иного типа – $\text{Cs}^+ \cdot [\text{PCl}_6]^-$, содержащий фосфор в составе комплексного аниона. Это фиксируется по полосам группировки $[\text{PCl}_6]^-$: 362 (оч. сильн.), 281 (сильн.) + 270 (средн.) и 248 (средн.) + 241 (средн.) см^{-1} (полосы катиона $[\text{PCl}_4]^+$ в спектре КРС отсутствуют).

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ЕВРОПИЯ(III) С ДИАЦИЛГИДРАЗОНОМ НА ОСНОВЕ ГИДРАЗИДА САЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТЫ И 4,4,10,10-ТЕТРАМЕТИЛ-1,3,7,9-ТЕТРААЗОСПИРО[5.5]УНДЕКАН-2,8-ДИОНА

Е.А. Сарнит, Е.Е. Нетреба, Б.М. Коновалов

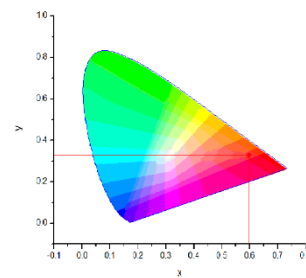
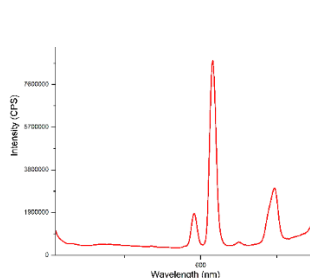
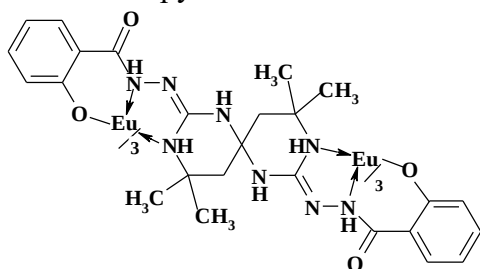
*Крымский федеральный университет им. В.И. Вернадского, г. Симферополь, Россия
Институт биохимических технологий, экологии и фармации, г. Симферополь, Россия
easarnit@mail.ru*

Синтезирован диацилгидразон на основе гидразида салициловой кислоты и моногидрата дикетона – 4,4,10,10-тетраметил-1,3,7,9-тетраазоспиро[5.5]ундекан-2,8-диона, относящегося к классу циклических спиробисмочевин.



На основе 4,4,10,10-тетраметил-1,3,7,9-тетраазоспиро[5.5]ундекан-2,8-диона (L^1) и полученного бис(салицилоил)гидразона (H_4L^2) синтезированы координационные соединения европия(III): димер состава $[Eu(L^1)(NO_3)_3]_2$ (комплекс 1) и биядерный полимерный комплекс состава $[Eu_2(H_2L^2)_3]_n$ (комплекс 2) соответственно.

В комплексе 1 координация осуществляется через два атома кислорода дикетона, три бидентатных нитрат-аниона и атом кислорода молекулы воды. Строение комплекса 2 следующее: диацилгидразон является двухосновным гексадентатным лигандом и выполняет мостиковую бис-хелатирующую функцию между двумя катионами европия(3+), которые связаны мостиками из трех двукратно депротонированных форм диацилгидразона; в координационном узле координация осуществляется через феноксидный атом кислорода, атом азота фрагмента бис(салицилоил)гидразона и атом азота иминогруппы остатка дикетона.



Строение координационного узла, спектр люминесценции и цветовая диаграмма люминесценции твёрдого образца комплекса $[Eu_2(H_2L)_3]_n$ (комплекс 2)

Наиболее интенсивные полосы люминесценции для твёрдых образцов синтезированных комплексов европия(III) реализуются при 590, 612, 688 и 700 нм («Fluoromax-4» HORIBA Scientific). Для комплекса 1 квантовый выход люминесценции составляет 2,9%; для комплекса 2 квантовый выход люминесценции – 9,6%.

КОМПЛЕКСЫ 3d-МЕТАЛЛОВ ФУРАН-2-КАРБОГИДРАЗОНА
2-(N-ТОЗИЛАМИНО)БЕНЗАЛЬДЕГИДА

Б.Ч. Чальцев¹, А.С. Бурлов¹, В.Г. Власенко², Ю.В. Коцценко¹, В.А. Лазаренко³,
С.А. Мащенко¹, Д.А. Гарновский⁴

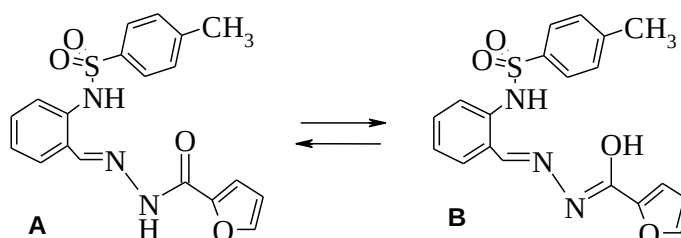
¹НИИ физической и органической химии Южного федерального университета,
г. Ростов-на-Дону, Россия

²НИИ физики Южного федерального университета, г. Ростов-на-Дону, Россия

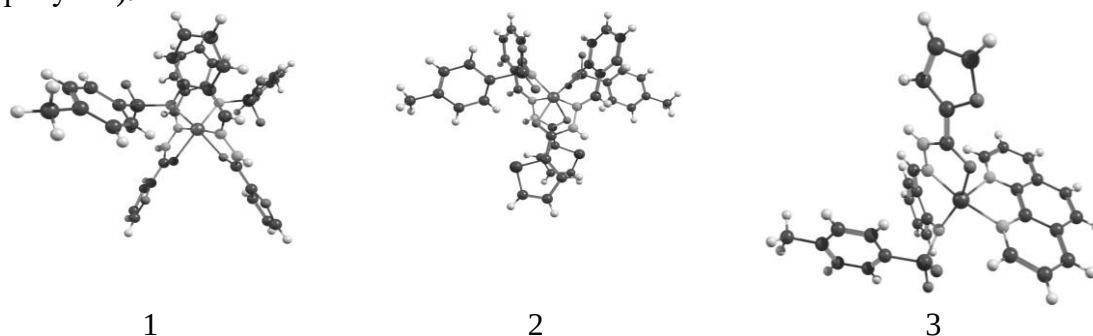
³Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», г. Москва, Россия

⁴Южный научный центр РАН, г. Ростов-на-Дону, Россия
chalcev@sfedu.ru

Конденсацией 2-(N-тозиламино)бензальдегида с фуран-2-карбогидразидом получен гидразон **H₂L**.



Строение гидразона **H₂L** установлено методами элементного анализа, ¹H ЯМР- и ИК-спектроскопии. Гидразон может существовать в различных таутомерных формах (см. схему). На основе гидразона **H₂L** получен ряд комплексных соединений 3d-металлов (M = Cu(a), Ni(б), Co(в), Zn(г)) состава **ML₂** (**1a-г**). В ИК-спектрах комплексов, по сравнению с **H₂L**, наблюдаются характерные при образовании хелатных структур изменения: смещаются в длинноволновую область полосы поглощения $\nu_{as}SO_2$ (1340 см⁻¹), $\nu_{s}SO_2$ (1160 см⁻¹) на 25–40 см⁻¹ относительно соответствующих полос **H₂L**. Структура комплексов **NiL₂** и **CoL₂** установлена методом РСА. Показано, что в этих комплексах реализуются структуры, в которых лиганды координируют к металлу в кето-форме А. При действии на комплексы **1a-г** донорных молекул (пиридина, 1,10-фенантролина, 2-аминобензимидазола, 2,2'-бипиридина) получены аддукты **3a-г** в которых эти молекулы дополнительно координируют к металлу атомами азота. Структура полученных аддуктов определена по данным РСА (см. рисунок).



Молекулярная структура комплексов никеля(II) **NiL₂** (1), **CoL₂** (2) и аддукта комплекса меди(II) **3б** с 1,10-фенантролином (3)

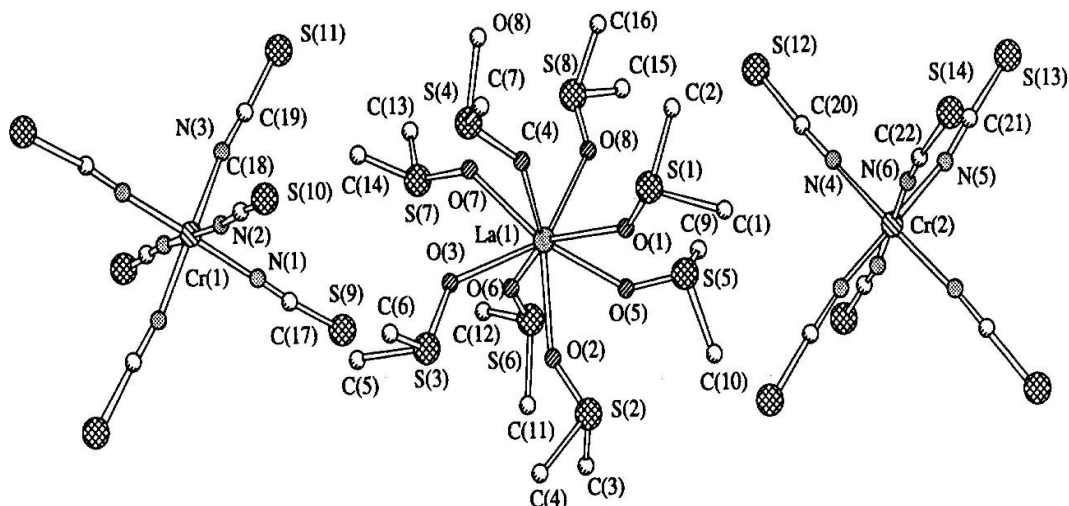
Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (Государственное задание в области научной деятельности Южного Федерального университета, проект 0852-2020-0031).

СИНТЕЗ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ДВОЙНЫХ ХРОМ-ЛАНТАНОИДНЫХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Е.В. Черкасова, Т.Г. Черкасова

*Кузбасский государственный технический университет им. Т.Ф. Горбачева,
г. Кемерово, Россия
ctg.htnv@kuzstu.ru*

Двойные хром-лантаноидные комплексные соединения (ДКС) представляют интерес как предшественники для получения полифункциональных материалов для наукоемких технологий из-за наличия в их составе двух парамагнитных ионов, тиоцианатных и нейтральных органических лигандов, что вследствие аддитивности приводит к интересным физико-химическим свойствам, в частности, к структурным, магнитным и термическим, которые важны для практического применения [1]. Нами исследована большая группа ДКС с комплексными инертными тиоцианатными анионами хрома(III) и комплексными катионами лантаноидов(III) с ϵ -капролактамом (Cpl), никотиновой кислотой (Hnic), диметилсульфоксидом (DMSO) и диметилформамидом (DMFA). Все комплексные соединения исследованы методами рентгеновской, инфракрасной спектроскопии и термического анализа.



Строение комплекса лантана с диметилсульфоксидом

Ионные островные структуры ДКС (см. рисунок) установлены методом РСА монокристаллов комплексов и депонированы в Кембриджской базе структурных данных (CCDC). ИК-спектроскопически охарактеризована координация неорганических и органических лигандов с центральными атомами в катионах и анионах комплексов: группа тиоцианато-N ($\nu(\text{CN}) = 2080\text{--}2093$, $\nu(\text{CS}) = 825\text{--}827$, $\delta(\text{NCS}) = 480\text{--}481\text{ см}^{-1}$), связь через атомы кислорода CO- и SO-групп органических веществ ($\nu(\text{CO}) = 1618\text{--}1630\text{ см}^{-1}$, $\nu(\text{SO}) = 985\text{--}995\text{ см}^{-1}$). Установлено, что при нагревании веществ до $200\text{--}210\text{ }^{\circ}\text{C}$ происходит обратимое изменение окраски комплексов из малиновой в темно-зеленую, что перспективно для использования их в качестве прекурсоров для температурных сенсоров.

1. Хентов В.Я., Семченко В.В., Шачнева Е.Ю. Процессы комплексообразования природного и техногенного происхождения. М.: РУСАЙНС. 2020.

СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ МЕТОДОМ РСА КОМПЛЕКСА 1,10-ФЕНАНТРОЛИНО-ТРИС(2-АМИНО-5-ЭТИЛТИО-1,3,4-ТИАДИАЗОЛ)МЕДИ(II) НИТРАТ

А.К. Аташов¹, Г.К. Курбанбаева², Б.С. Торамбетов¹, Ш.А. Кадирова¹

¹Национальный университет Узбекистана, г. Ташкент, Узбекистан

²Каракалпакский государственный университет, г. Нукус, Узбекистан
torambetov_b@mail.ru

В продолжении работ [1] по изучению структуры и свойств комплексных соединений 3d-металлов с производными тиadiaзола нами синтезирован новый комплекс 1,10-фенантролино-трис(2-амино-5-метилтио-1,3,4-тиadiaзол)меди(II) нитрат, имеющей по данным элементного анализа состав $[\text{Cu}(\text{o-phen})\text{L}_3](\text{NO}_3)_2$, L-2-амино-5-этилтио-1,3,4-тиadiaзол. Состав и строение синтезированного комплекса обсуждено на основании результатов элементного анализа и РСА (рис.1). Нами синтезирован комплекс состава M:o-Phen:L = 1 : 1 : 3. Выход продукта 90%. $T_{\text{пл}} = 149\text{--}151\text{ }^\circ\text{C}$.

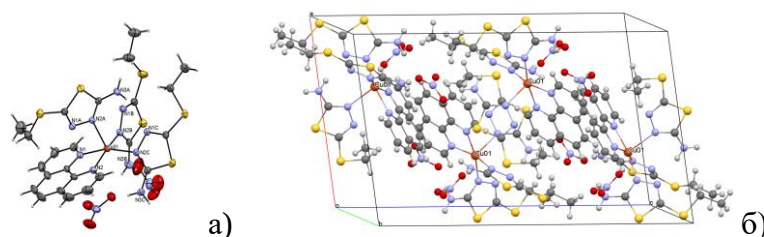


Рис. 1. Строение молекулы (а) и его кристаллическая структура (б)



Рис. 2. Межплоскостное угловое отношение меридионального и лигандного плоскостей

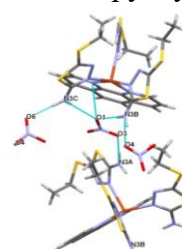


Рис. 3. Внутримолекулярные и межмолекулярные водородные связи

Кристаллы $[\text{Cu}(\text{o-phen})\text{L}_3](\text{NO}_3)_2$ имеют ион-молекулярное строение с ионом $\text{Cu}(\text{II})$, координирующим по вершинам тетрагональной пирамиды три атома азота тиadiaзольных колец и два атома азота фенантролинового бидентатного лиганда (см. рисунок 1). Два нитратных аниона находятся во внешней сфере комплекса, где связь осуществлена за счёт водородных связей с внутренней сферой.

Углы тетрагонального полиэдра имеют разные величины $85,2(1)^\circ$ (N2A-CU1-N2), $93,3(1)^\circ$ (N2A-Cu1-N1), $104,6(1)^\circ$ (N2A-Cu1-N2B) и $104,7(1)^\circ$ (N2A-Cu1-N2C). В этой структуре неравенство значений углов в тетрагональном пирамидальном полиэдре происходит из-за стерического фактора, связанного с высоким электрическим полем лигандов L.

Лиганд L(C) располагается с отклонением в положении на $49,61^\circ$ вдоль меридиальной плоскости комплексного полиэдра (см. рисунок 2.). Такой поворот одной молекулы лиганда вокруг собственной оси обусловлен образованием внутренних и межмолекулярных водородных связей в комплексной молекуле (см. рисунок 3).

1. Torambetov B., Kadirova Sh. et al. Crystal structure of tetra-l-acetato-bis[(5-amino-2-methylsulfanyl-1,3,4-thiadiazole-jN1)copper(II)] // Cryst. Com. E, Acta Cryst. 2019., V. 75., P. 1239.

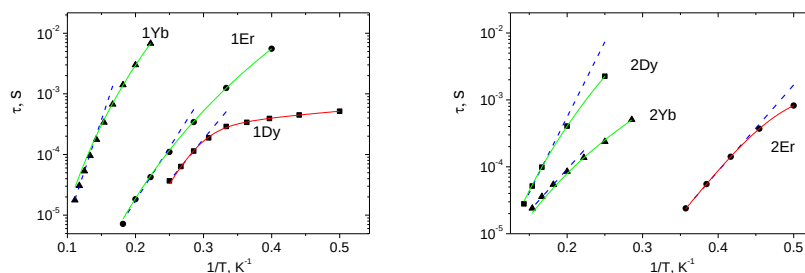
МОЛЕКУЛЯРНЫЙ МАГНЕТИЗМ КОМПЛЕКСОВ ЛАНТАНИДОВ С N-ДОНОРНЫМ ПОЛИДЕНТАТНЫМ ЛИГАНДОМ ТЕРПИРИДИНОМ

К.А. Бабешкин, С.П. Петросянц, А.Б. Илюхин, П.С. Коротеев, Н.Н. Ефимов
 Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, г. Москва, Россия
 bkonstantan@yandex.ru

В настоящее время основной фокус в области магнетохимии соединений лантанидов сосредоточен на разработке стратегий улучшения характеристик молекулярных магнитов (single-molecule magnets, SMM) на их основе. Особый интерес представляет исследование влияния координационного окружения ионов и структуры комплексов на специфику их магнитных свойств с целью поиска перспективных магнитоактивных материалов.

В данной работе реакцией солей $\text{LnCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Gd}(\mathbf{1Gd}), \text{Dy}(\mathbf{1Dy}), \text{Er}(\mathbf{1Er}), \text{Yb}(\mathbf{1Yb})$) с *terpy* (2,2';6',2''-терпиридин) были получены комплексы $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{terpy})\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Gd}(\mathbf{2Gd}), \text{Dy}(\mathbf{2Dy}), \text{Er}(\mathbf{2Er}), \text{Yb}(\mathbf{2Yb})$). Исследования в переменном магнитном поле соединений **1Dy**, **1Er**, **1Yb** показали последовательное увеличение величин барьеров перемагничивания ($\Delta_{\text{eff}} = 31 \text{ K}, 40 \text{ K}, 78 \text{ K}$, соответственно) при переходе от Dy к Er и Yb. Снижение релаксационных параметров для комплексов **2Er** и **2Yb** (30 K и 29 K соответственно) по сравнению с **1Er** и **1Yb** связано с негативным влиянием полидентатного *terpy*, замещающего 3 молекулы H_2O . В комплексе **2Dy**, напротив, наблюдается усиление SMM свойств ($\Delta_{\text{eff}} = 52 \text{ K}$). Разнонаправленность действия лиганда, вероятно, связана с различием конфигурации 4f-электронного облака, которое в случае иона Dy^{3+} , в отличие от ионов Er^{3+} и Yb^{3+} , имеет уплощенную форму.

В предыдущих работах нашей научной группы было показано, что включение полидентатных лигандов, особенно с дентатностью равной три и более, негативно влияет на величину барьера перемагничивания соответствующих комплексов. Однако, если сравнить свойства комплекса **2Dy** ($\Delta_{\text{eff}} = 52 \text{ K}$) с полученным в работе [1] тиоцианатным комплексом $[\text{Dy}(\text{terpy})_2(\text{NCS})_3]$, можно увидеть положительное влияние Cl^- по сравнению с NCS^- на SMM-свойства.



Графики зависимости $\tau(1/T)$ для **1Dy**, **1Er**, **1Yb**, **2Dy**, **2Er**, **2Yb** в постоянном поле оптимальной напряженности. Синие пунктирные линии представляют наилучшую аппроксимацию уравнением Аррениуса (механизм Орбаха) при высоких температурах. Зеленые сплошные линии представляют наилучшую аппроксимацию механизмом Рамана во всем диапазоне. Красные сплошные линии представляют наилучшую аппроксимацию суммой механизмов Рамана и Орбаха во всем диапазоне температур

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 22-23-00574). Исследования проводились с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

1. Petrosyants S.P. et al. Complexes of lanthanide (Dy, Er, Yb) thiocyanates with tetramethylphenanthroline. synthesis, thermolysis, and SMM properties // Inorg. Chim. Acta. 2019., V. 486., P. 499.

СЕКЦИЯ

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

ПРЕЦИЗИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ СЭНДВИЧЕВЫХ КОМПЛЕКСОВ 3d-МЕТАЛЛОВ С ПОМОЩЬЮ ЛАЗЕРНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ И КВАНТОВОЙ ХИМИИ**С.Ю. Кетков¹, Е.А. Рычагова¹, Ш.Ю. Цзэн², В.-Б. Цзэн²**¹*Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН,
г. Нижний Новгород, Россия.*²*Institute of Atomic and Molecular Sciences, Academia Sinica, Taipei, Taiwan
sketkov@iomc.ras.ru*

Металлоцены и родственные соединения играют ключевую роль во многих современных областях фундаментальной и прикладной химии, включая исследования связи металл-лиганд, электрохимию, биомедицину, катализ, металлополимеры, магнитные материалы, наноэлектронику и молекулярные машины. Многие уникальные свойства сэндвичевых комплексов обусловлены их способностью образовывать стабильные или реакционноспособные ионы. Поэтому детальные исследования процессов ионизации в сэндвичевых молекулах имеют определяющее значение для понимания их реакционной способности.

Беспрецедентные возможности для прецизионных исследований многоатомных молекул появились с развитием методов резонансной и пороговой лазерной ионизационной спектроскопии. Энергии ионизации (IE) нейтральных частиц и частоты колебаний свободных молекулярных ионов могут быть получены с исключительной точностью при использовании методов резонансной фотоионизационной спектроскопии (REMPI), фотоэлектронной спектроскопии с нулевой кинетической энергией электронов (ZEKE) и спектроскопии масс-селективной пороговой ионизации (MATI). К «классическим» сэндвичевым системам с двумя параллельными карбоциклами, изученными методами REMPI и MATI, относятся бис-ареновые комплексы [1], металлоцены [2] и смешанные сэндвичи [3].

В настоящей работе представлен обзор новых результатов исследования электронного строения сэндвичевых комплексов с помощью REMPI-/MATI-спектроскопии и теории функционала плотности. Сэндвичевые соединения представляют собой очень удобные модели для изучения закономерностей, определяющих влияние строения металлокомплексов на их свойства, поскольку можно легко варьировать состав молекул, замещая центральный атом металла или карбоциклический лиганд, а также вводя в кольцо различные группы. Новые возможности для анализа изотопных эффектов и влияния заместителей в сэндвичевых производных 3d-металлов, которые открываются при использовании лазерной ионизационной спектроскопии в сочетании с DFT-расчетами, обсуждаются в докладе.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (Проект 18-13-00356).

1. Ketkov S.Y. Substituent effects on the electronic structures of sandwich compounds: new understandings provided by DFT-assisted laser ionization spectroscopy of bisarene complexes // Dalton Trans. 2020., V. 49., P. 569–577.

2. Ketkov S.Y., Selzle H.L. Threshold ionization of cobaltocene: The metallocene molecule revealing zero kinetic energy states // Angew. Chem. Int. Ed., 2012., V. 51., P. 11527–11530.

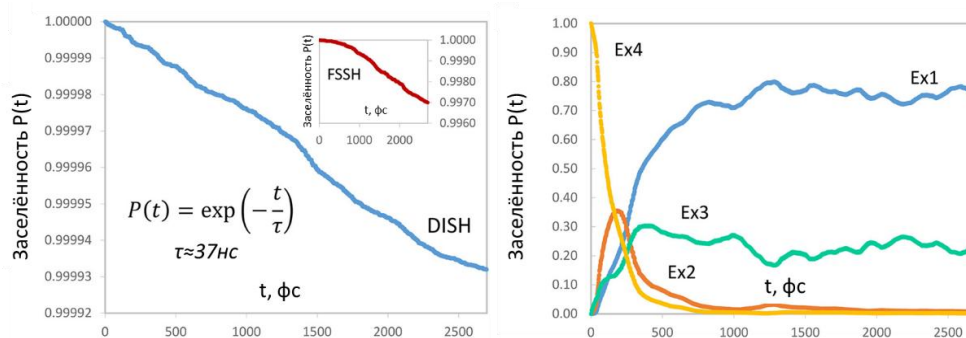
3. Ketkov S.Y., Tzeng S.Y., Rychagova E.A., Markin G.V., Makarov S.G., Tzeng W.B. Laser spectroscopic and computational insights into unexpected structural behaviours of sandwich complexes upon ionization // Dalton Trans. 2021., V. 50., P. 10729–10736.

ЭЛЕКТРОН-ДЫРОЧНАЯ РЕКОМБИНАЦИЯ В МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ
КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРАХ

О.А. Сызганцева, М.А. Сызганцева

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, г. Москва, Россия
osyzgantseva@gmail.com

Понимание процессов электрон-дырочной рекомбинации в металлоорганических координационных полимерах (МОКП), включая управление временами жизни носителей заряда и путями перехода системы из возбужденного в основное электронное состояние, является важным аспектом для внедрения этих соединений в практические области, использующие фотоиндуцированные процессы: фотокатализ, сенсорику и фотовольтаику. Однако до недавнего времени эти процессы в МОКП оставались теоретически не изучены ввиду научной и вычислительной сложности данного вопроса. В нашей работе [1] впервые был теоретически исследован процесс электрон-дырочной рекомбинации в МОКП на примере модельной системы UiO-66-NH₂ и показана принципиальная возможность использования получаемой информации для соотнесения и интерпретации данных эксперимента по флуоресцентной и зондовой спектроскопии неравновесного поглощения. Были выявлены доминирующая роль безызлучательной рекомбинации в МОКП и значительный вклад в нее мягких фононов решетки, исследованы скорости и каналы рекомбинации в зависимости от состава МОКП [2, 3] и разработан эффективный вычислительный подход [4] для ускоренного моделирования таких процессов в протяженных гибридных системах.



Временная зависимость заселенностей возбужденных состояний в UiO-66-NH₂ [1]

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ имени М.В. Ломоносова и ресурсов ЦКП Сибирский Суперкомпьютерный Центр ИВМиМГ СО РАН.

1. Syzgantseva M.A., Stepanov N.F., Syzgantseva O.A. Carrier lifetimes and recombination pathways in metal–organic frameworks // J. Phys. Chem. Lett. 2019., V. 10., № 17., P. 5041–5046.
2. Syzgantseva M.A., Stepanov N.F., Syzgantseva O.A. Computing the effect of metal substitution in metal–organic frameworks on the recombination times of charge carriers // J. Phys. Chem. C. 2020., V. 124., № 44., P. 24372–24378.
3. Syzgantseva M.A., Stepanov N.F., Syzgantseva O.A. Effect of ligand functionalization on the rate of charge carrier recombination in metal–organic frameworks: a case study of MIL-125 // J. Phys. Chem. Lett. 2021., V. 12., № 2., P. 829–834.
4. Syzgantseva M.A., Syzgantseva O.A. Efficient computation of nonadiabatic coupling coefficients for modeling charge carrier recombination in extended systems: the case of metal–organic frameworks // J. Phys. Chem. A 2021., V. 125., № 44., P. 9700–9706.

**СПЕКТРАЛЬНЫЕ И КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ
ИССЛЕДОВАНИЯ СТЕРЕОСЕЛЕКТИВНЫХ ЭФФЕКТОВ, ТЕРМОДИНАМИКИ
ОБРАЗОВАНИЯ, КИНЕТИКИ РЕАКЦИЙ ЗАМЕЩЕНИЯ
И СТРУКТУРЫ КОМПЛЕКСОВ 3d- И 4f-ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ,
С БИОЛИГАНДАМИ И АРОМАТИЧЕСКИМИ N-ДОНОРАМИ**

*В.Г. Штырлин, Н.Ю. Серов, М.С. Бухаров, Э.М. Гилязетдинов, М.А. Жернаков,
Мохамед А. Ахмед, А.Р. Гарифзянов, И.И. Мирзаянов, А.В. Ермолаев, Н.С. Аксенин,
Б.К. Курамышин, К.В. Уразаева, А.А. Крутиков, А.В. Захаров
Химический институт им. А.М. Бутлерова, г. Казань, Россия
Казанский федеральный университет, г. Казань, Россия
valery.shtyrlyn@gmail.com*

Фундаментальное понимание причин специфичности и селективности процессов в живой природе и связанной с ними биологической активности соединений является крупнейшей проблемой современной науки. В решение этой проблемы значительный вклад способны внести исследования в области координационной и бионеорганической химии.

С этой целью в настоящей работе изучены структуры в растворах, термодинамика, стереоселективность образования и кинетика реакций замещения ряда гомо- и гетеролигандных комплексов кобальта(II), никеля(II), меди(II), цинка(II), марганца(III), железа(III) и ряда 4f-элементов с энантиомерно однородными и рацемическими формами 12 аминокислот, 5 природными ди- и трипептидами (диглицин, триглицин, глицил-L-тирозин, глицилглицил-L-тирозин и глутатион), ароматическими N-донорами (1,10-фенантролин, дипиридо[3,2-f:2',3'-h]хиноксалин, 2-метилдипиридо[3,2-f:2',3'-h]хиноксалин и N'-((5-гидрокси-3,4-бис(гидроксиметил)-6-метилпиридин-2-ил)-метил)-изоникотиногидразид) и синтезированными впервые фосфорилированными дитиокарбаматами на фоне солей разной концентрации при нескольких температурах. Достоверные результаты получены с использованием комплекса взаимодополняющих спектральных методов, включая СФ-метрию, КД-спектроскопию, ЭПР, ЯМР, ЯМР-релаксацию, метод остановленной струи со спектральной регистрацией, а также рН-метрию в сочетании с математическим моделированием с помощью ряда современных программ, в том числе авторских программ STALABS и STALABS-M. Структуры многих выявленных в растворах комплексов описаны с помощью квантово-химических расчетов методом DFT и путем моделирования методом МД. Некоторые из выявленных комплексов выделены из растворов в кристаллическом виде, их структуры установлены методом РСА и сопоставлены со структурами аналогичных комплексов, охарактеризованных упомянутыми спектральными методами.

В результате настоящей работы выявлены основные факторы, определяющие стабильность и лабильность комплексов, стереоселективность процессов комплексообразования и замещения лигандов в растворах координационных соединений. На основе совокупности полученных результатов рассмотрена проблема происхождения гомохиральности биологических объектов.

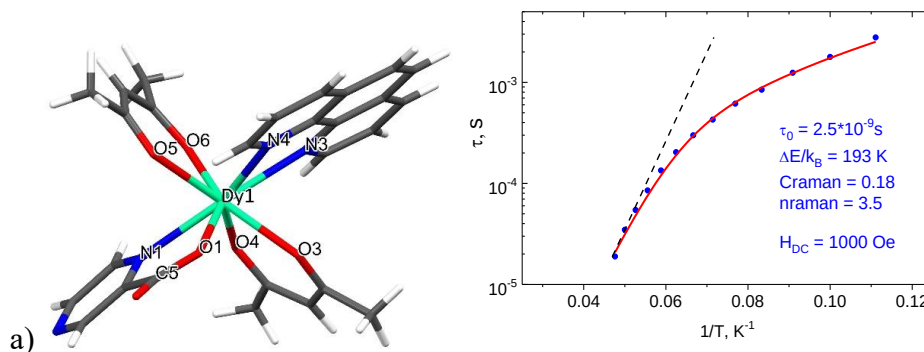
ВЛИЯНИЕ КОНФИГУРАЦИИ КООРДИНАЦИОННОГО ОКРУЖЕНИЯ НА
СВОЙСТВА SMM АЦЕТИЛАЦЕТОНАТНЫХ-ПИРАЗИНКАРБОКСИЛАТНЫХ
КОМПЛЕКСОВ ЛАНТАНИДОВ

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

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

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

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



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

Изучение магнитного поведения соединений в постоянном и переменном поле позволило оценить величины эффективного энергетического барьера ΔE_{eff} и времена релаксации τ . Стоит отметить, что по сравнению с полученным нами ранее комплексом $[\text{Dy}(\text{PyrCOO})(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ [3], энергетический барьер комплекса **4** увеличился почти в два раза (см. рисунок). Наиболее вероятно, что такое увеличение ΔE_{eff} обусловлено изменением координационного полиэдра Dy: для $[\text{Dy}(\text{PyrCOO})(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ – двухшапочная тригональная призма; для $[\text{Dy}(\text{acac})_2(\text{PyrCOO})(\text{phen})]$ – квадратная антипризма.

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

1. Zhu Z., Guo M., Li X.L., Tang J. Molecular magnetism of lanthanide: Advances and perspectives // *Coord. Chem. Rev.* 2019., V. 378., P. 350–364.
2. Razavi S.A.A., Morsali A. Metal ion detection using luminescent-MOFs: Principles, strategies and roadmap // *Coord. Chem. Rev.* 2020., V. 415., A. 213299.
3. Gavrikov A. V., Efimov N.N., Dobrokhotoва Z. V., Ilyukhin A.B., Vasilyev P.N., Novotortsev V.M. Novel mononuclear Ln complexes with pyrazine-2-carboxylate and acetylacetonate co-ligands: remarkable single molecule magnet behavior of a Yb derivative // *Dalt. Trans.* 2017., V. 46., № 35., P. 11806.

ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ СТРУКТУРЫ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ НА ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РЯДА ПРОИЗВОДНЫХ ТРИСТРИАЗОЛОТРИАЗИНА

**Н.А. Пиголкина¹, С.Д. Усольцев¹, О.Б. Аконова², Н.В. Жарникова², А.И. Смирнова²,
Н.В. Усольцева², Ю.С. Марфин¹**

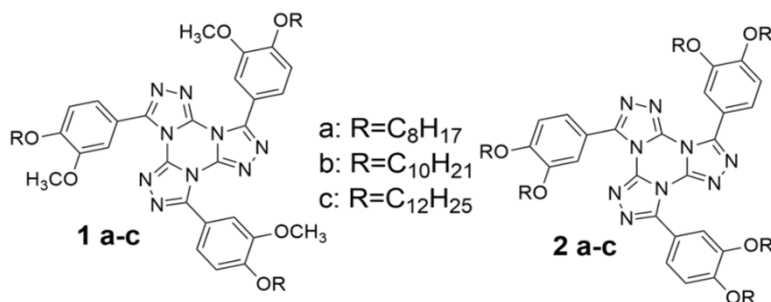
¹Ивановский государственный химико-технологический университет,
г. Иваново, Россия

²Ивановский государственный университет, г. Иваново, Россия
pigolkina_n@bk.ru

Тристриазолотриазины (ТТТ) – электрон-дефицитные гетероциклические соединения звездообразной структуры, содержащие множественные атомы азота в хромофорном ядре, обеспечивающие превосходные электронно-транспортные свойства материалов на их основе.

Молекулы обладают люминесцентными свойствами, позволяющими, с одной стороны контролировать укладку молекул в материалах по разнице в отклике, с другой стороны – использовать ТТТ в растворяющей сенсорики, однако исследования этих соединений в направлении молекулярной сенсорики в литературе практически отсутствуют.

Фотофизические характеристики ТТТ на настоящий момент изучены недостаточно. В частности, открытым остается вопрос о влиянии структуры периферического заместителя на чувствительность фотофизических характеристик соединений к параметрам среды.



Работа имеет немалое значение в фотофизике люминофоров, вопрос «структура-супрамолекулярная организация-свойства», решаемый для каждого нового класса соединений, имеет фундаментальное значение.

Две группы по три соединения (мезогенные ТТТ-а и немезогенные ТТТ-б, см. рисунок) были синтезированы и изучены в широком диапазоне растворителей различной полярности. Полученные данные о Стоксовых сдвигах, максимумах поглощения и люминесценции и относительных квантовых выходах люминесценции свидетельствуют о тонкой зависимости спектрального отклика молекул от их геометрической структуры.

Анализ моно- и мультипараметрических регрессий позволил сделать первичные выводы о причинах различий в спектральном поведении в исследуемом ряду соединений.

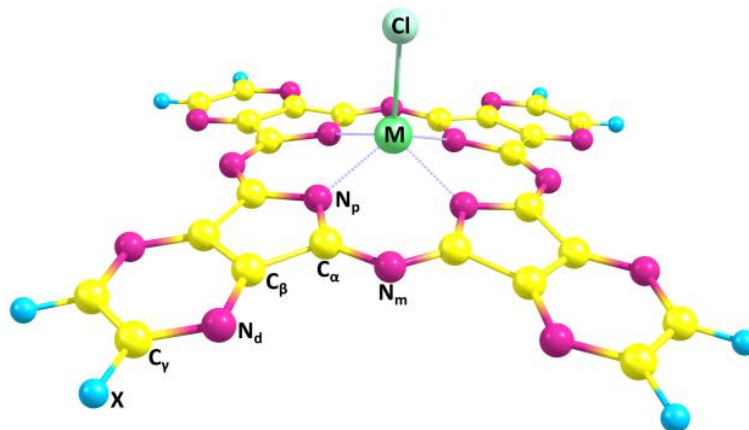
Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрауки РФ (проект № FZZM-2020-0006 для Ивановского государственного университета) и ИвГУ (проект № 02-21-Г).

ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ КОМПЛЕКСОВ
ТЕТРАПИРАЗИНОПОРФИРАЗИНА И ЕГО ОКТАХЛОРЗАМЕЩЕННОГО
АНАЛОГА С Al, Ga, In

И.В. Рыжов, А.В. Ерошин, Ю.А. Жабанов, Д.Н. Финогенов
Ивановский государственный химико-технологический университет,
г. Иваново, Россия
ryzhoff.ihor@yandex.ru

Тетрапиразинопорфиразины можно рассматривать как перспективные материалы для применения в самых различных областях, таких как органическая электроника и фотодинамическая терапия, либо же в качестве красителей и оптических фильтров, что требует знания спектральных свойств этих соединений, которые и были изучены в данной работе.

Электронные спектры поглощения металлокомплексов тетрапиразинопорфиразина с Al, Ga, In ($M(Cl)PyzPA$) и его октахлорзамещенного аналога ($M(Cl)PyzPACl_8$, см. рисунок) были смоделированы при помощи квантово-химических расчетов методом теории функционала плотности (функционал PBE0-D3/def2-TZVP с учетом дисперсионных взаимодействий по методу Гримме [1]) и сопоставлены с экспериментальными.



Модель молекулы тетрапиразинопорфиразина

Электронные спектры поглощения исследуемых металлокомплексов схожи с таковыми для родственных соединений, однако стоит отметить, что спектры $M(Cl)PyzPACl_8$ содержат три интенсивных полосы поглощения в видимой и ближней ультрафиолетовой области, тогда как в случае $M(Cl)PyzPA$ наблюдается только два интенсивных пика, поскольку B_1 -полоса имеет низкую силу осциллятора и практически незаметна в спектре. Это связано с существенным вкладом атомных орбиталей Cl в молекулярную орбиталь ba_1 , участвующую в электронном переходе, обуславливающем данный пик в спектре.

Положение Q-полосы незначительно изменяется при замене металла в координационной полости, тогда как при переходе от $M(Cl)PyzPA$ к $M(Cl)PyzPACl_8$ происходит батохромный сдвиг.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант № 21-73-10126).

1. Grimme S., Antony J., Ehrlich S., Krieg H. A consistent and accurate ab initio parameterization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu // J. Chem. Phys. 2010., V. 132., № 15., P. 154104.

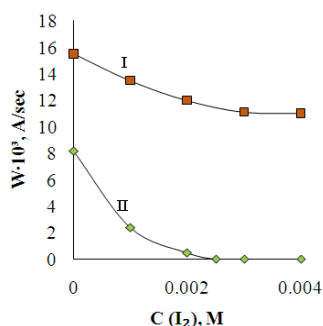
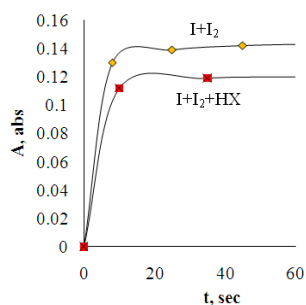
ИНГИБИРОВАНИЕ РЕДОКС-ИЗОМЕРИИ ФЕРРОЦЕНИЛКАРБЕНИЕВЫХ ИОНОВ ДОБАВКАМИ ЙОДА

Н.Н. Шуклина, В.М. Фомин

Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет
им. Н.И. Лобачевского, г. Нижний Новгород, Россия
natashashyklina97@gmail.com

Ранее методом электронной спектроскопии нами было показано, что протонирование ацетил- и 1,1'-диацетил-ферроцена (соединения I и II соответственно) хлорной кислотой в диоксане приводит к образованию соответствующих катионов ферроцена в результате редокс-изомерии образовавшихся ферроценилкарбениевых ионов [1].

В настоящем сообщении излагаются результаты исследования по влиянию добавок I_2 , как окислителя, на выход катиона ферроцена в условиях протонирования соединений I и II. Установлено, что добавки I_2 в реакционную смесь I (II) + НХ в диоксане не увеличивают, а снижают скорость образования катиона ферроцена в этих условиях, которая в случае соединения II падает до 0 с ростом концентрации I_2 (см. рисунок 1). При $C_{I_2} = 0,004$ М увеличение концентрации НХ от 0,1 до 1,0 М и концентрации II от 0,003 до 0,006 М не приводит к образованию катиона ферроцена в реакционной смеси.

Рис. 1. $C_I(C_{II}) = 0,003$ М, $C_{НХ} = 0,1$ М, DioxРис. 2. $C_I = 0,003$ М, $C_{I_2} = 0,004$ М,
 $C_{НХ} = 0,1$ М, MeCN

В ацетонитриле йод способен окислять только соединение I. Введение кислоты в эту реакционную смесь приводит к снижению скорости накопления катиона ферроцена (см. рисунок 2). Ингибирующее влияние I_2 на скорость образования катиона ферроцена при протонировании соединений I и II в диоксане можно объяснить образованием комплекса [карбокатион- I_2], в котором способность карбокатиона к редокс-изомерии заметно ниже, чем в свободном виде. Снижение скорости окисления I йодом в ацетонитриле добавками кислоты обусловлено снижением текущей концентрации соединения I за счет образования карбокатиона при его протонировании, который не склонен к редокс-изомерии в апротонных высокополярных растворителях за счет неспецифической сольватации.

Таким образом, предложены схемы процессов, проведен их кинетический анализ, подтверждающий справедливость трактовки отрицательных кинетических эффектов I_2 и НХ в указанных выше условиях.

1. Фомин В.М., Маркин А.В., Шуклина Н.Н. Протонирование производных ферроцена сильными кислотами. Кинетические закономерности редокс-изомерии ферроценилкарбениевых ионов // Журнал Общей химии. 2020., Т. 90., № 6., С. 896–905.

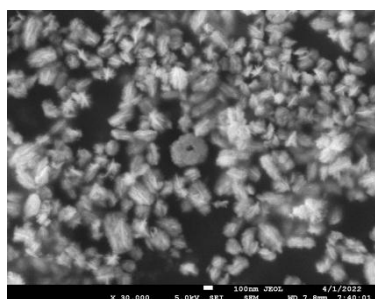
ИК-МИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МОДИФИЦИРОВАННОЙ
ПОВЕРХНОСТИ ФТОРИДОВ ЕВРОПИЯ(III) И ТЕРБИЯ(III)

Ю.Е. Герасименко, И.В. Яблонский, А.В. Парсалова, С.Л. Кузнецова, Н.Н. Буков
Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия
bukov@chem.kubsu.ru

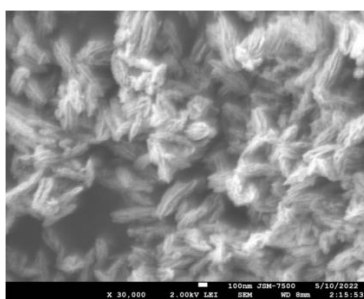
При создании новых функциональных материалов с заданными свойствами широко используется метод модификации поверхности [1]. При этом метод модификации поверхности ионных соединений заключается в координационном связывании органических лигандов с ионами металлов не по всему объему материала, а только на поверхности кристалла. В частности, как показано в работе [2], подобная модификация приводит к улучшению люминесцентных свойств фторидов лантаноидов.

Нами реакцией ионного обмена в растворе были получены наночастицы фторидов европия(III) и тербия(III). Методами сорбции и *in situ nascendi* проведена модификация поверхности наночастиц полидентатными лигандами. В качестве модификаторов были использованы лимонная кислота, ЭДТА и ОЭДФ (см. рисунок).

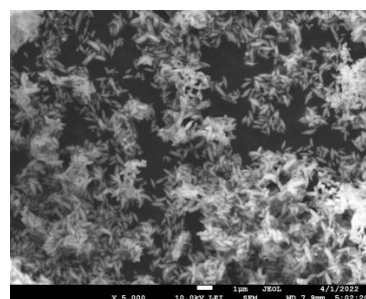
Изучение поверхностно модифицированных кристаллов фторидов европия(III) и тербия(III) проводилось на установке Bruker VERTEX 70 и дополнительного модуля в виде ИК-микроскопа Bruker HYPERION 2000 в программной среде OPUS с использованием трех различных объективов (НПВО-объектив, объектив скользящего угла и спаренный ИК-оптический объектив). Образцы были подготовлены к проведению ИК-микроскопического анализа путём их нанесения на стеклянные подложки с напыленным на них хромом и золотом.



EuF₃·Cit



TbF₃·ЭДТА



TbF₃·ОЭДФ

Микрофотографии некоторых образцов модифицированных фторидов

Методом ИК-микроскопии показано, что модификанты образуют связь с ионами металла на поверхности кристаллитов посредством атомов кислорода карбоксильных и фосфоновых (для ОЭДФ) групп. Предложены возможные структуры привитых слоёв на поверхности фторидов лантаноидов.

Методом люминесцентной спектроскопии показано, что модификация увеличивает интенсивность люминесценции фторидов европия и тербия.

1. Химия привитых поверхностных соединений / под ред. Г.В. Лисичкина. М.: ФИЗМАТЛИТ. 2003., 592 с.

2. Stouwdam J.W., Van Veggel et all. Improvement in the luminescence properties and processability of LaF₃/Ln and LaPO₄/Ln nanoparticles by surface modification // Langmuir. 2004., V. 20., № 26., P. 11763–11771.

ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ КОМПЛЕКСОВ ТЕТРАБЕНЗОПОРФИРИНА: ЭКСПЕРИМЕНТ И ТЕОРИЯ

А.В. Ерошин¹, Ю.А. Жабанов¹, А.И. Коптяев^{1,2}

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

²Институт физики микроструктур РАН, г. Нижний Новгород, Россия
Alexey.Yeroshin@gmail.com

Возможность тонкой настройки свойств макрогетероциклических соединений на основе пиррола обуславливает широкий диапазон их применения: в качестве органических полупроводников, сенсоров молекулярного кислорода, в фотодинамической терапии.

Геометрическое и электронное строение металлокомплексов тетрабензопорфирина с Zn, Cd, Fe, Al(Cl), Ga(Cl), In(Cl), Er(Cl) TiO, VO (MTBP, см. рисунок), были исследованы с помощью квантово-химических расчетов с использованием функционала PBE0-D3/def2-TZVP с учетом дисперсионных взаимодействий по методу Гримме. Электронные спектры поглощения были рассчитаны с использованием TDDFT расчетов. Число рассчитанных возбужденных состояний составляло 30.



Молекулярная модель комплексов тетрабензопорфирина, MTBP

Стоит отметить, что металлокомплексы с Zn, Cd, Fe являются плоскими (точечная группа симметрии D_{4h}), а соединения с аксиальным лигандом (MTBP, $M = Al(Cl), Ga(Cl), In(Cl), Er(Cl) TiO, VO$) имеют куполообразное искажение (C_{4v}). При этом геометрические параметры макроциклического каркаса практически не зависят от природы металла в центральной полости.

Незначительный батохромный сдвиг Q-полосы наблюдается для комплексов с аксиальным лигандом. При этом состав Q-полос и полос Sore для изученных комплексов является схожим и может быть описан моделью Гоутермана.

Экспериментально получены электронные спектры поглощения безметалльного тетрабензопорфирина и его комплексов с Zn, Cd, Ga(OH), Er(Cl) в тетрагидрофуране на спектрофотометре Shimadzu UV-1800.

По сравнению с экспериментальными данными, квантово-химические предсказания переоценивают энергию электронных переходов, что приводит к тому, что длина волны наиболее интенсивных полос существенно ниже (до 80 нм) по сравнению с экспериментальными данными. В случае безметалльного тетрабензопорфирина в обоих случаях происходит расщепление Q-полосы на две по причине его более низкой симметрии (D_{2h}).

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант № 21-73-10126).

МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА И КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ
КОМПЛЕКСОВ ТЕТРАПИРАЗИНОПОРФИРАЗИНА С Al, Ga, In И ИХ
ОКТАХЛОРЗАМЕЩЕННЫХ АНАЛОГОВ

Ю.А. Жабанов, А.В. Ерошин, И.В. Рыжов, Д.Н. Финогенов

Ивановский государственный химико-технологический университет,

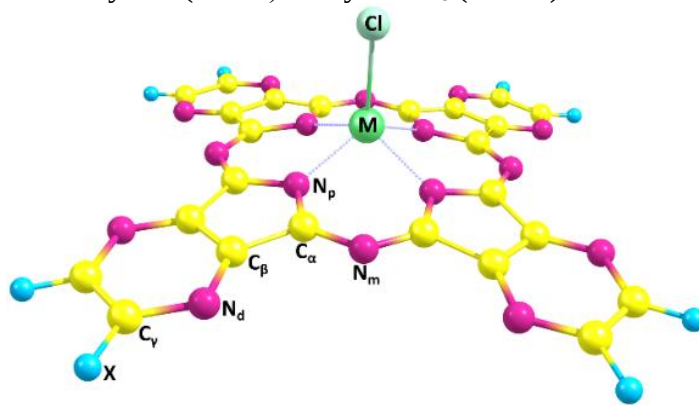
г. Иваново, Россия

zhabanov@gmail.com

Важным аспектом синтеза любого соединения является идентификация полученных образцов при помощи различных химических и физико-химических методов анализа и, в частности, ИК-спектроскопии. В случае же попытки получения новых соединений одним из вариантов предсказания их свойств в области поглощения и рассеяния света являются квантово-химические расчеты, позволяющие провести моделирование спектров.

Геометрическое строение и колебательные спектры металлокомплексов тетрапиразинопорфиразина с Al, Ga, In ($M(Cl)TPyzPA$) и октахлорзамещенного аналога ($M(Cl)TPyzPACl_8$), содержащих в качестве аксиального лиганда – Cl, были получены при помощи квантово-химических расчетов методом PBE0-D3/def2-TZVP с учетом дисперсионных взаимодействий по методу Гримме. ИК-спектры $Ga(Cl)TPyzPACl_8$ и $In(Cl)TPyzPACl_8$ были получены экспериментально и интерпретированы с помощью сравнения с теоретическими спектрами.

Структура исследованных металлокомплексов представлена на рисунке. Они имеют симметрию типа C_{4v} с искажением типа «dome», обусловленным наличием аксиально расположенного лиганда – Cl. Установлено, что величина этого искажения напрямую зависит от природы металла. Также определено, что геометрические параметры металлокомплексов изменяются незначительно при замещении периферии макроцикла, а именно при переходе от $TPyzPA$ ($X = H$) к $TPyzPACl_8$ ($X = Cl$).



Геометрическое строение металлокомплексов $M(Cl)TPyzPA$ ($X = H$) и $M(Cl)TPyzPACl_8$ ($X = Cl$)

Установлено, что природа металла незначительно влияет на ИК-спектр $M(Cl)PyzPA$ в области $600-3500\text{ см}^{-1}$, основные различия наблюдаются в области ниже 600 см^{-1} , где находятся пики слабой интенсивности со значительным вкладом колебаний растяжения связи $M-Cl$. Спектры $M(Cl)PyzPACl_8$ содержат большее количество интенсивных полос по сравнению с $M(Cl)PyzPA$. Наиболее интенсивные пики всех рассчитанных комплексов ($\sim 1250\text{ см}^{-1}$) преимущественно соответствуют колебаниям растяжения связей пиразиновых колец.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант № 21-73-10126).

НОВЫЕ АСПЕКТЫ ВЛИЯНИЯ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ НА ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ СЭНДВИЧЕВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 3d-ЭЛЕМЕНТОВ: ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДАМИ ПОРОГОВОЙ ИОНИЗАЦИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ И ТЕОРИИ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ**Е.А. Рычагова¹, С.Ю. Кетков¹, Ш.Ю. Цзэн², В.-Б. Цзэн²**¹*Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН,
г. Нижний Новгород, Россия.*²*Institute of Atomic and Molecular Sciences, Academia Sinica, Taipei, Taiwan
alesch2003@mail.ru*

Новые возможности для изучения эффектов заместителей в сэндвичевых комплексах появились благодаря развитию методов лазерной ионизационной спектроскопии высокого разрешения. Чрезвычайно точные энергии ионизации (IE) молекул могут быть получены с помощью фотоэлектронной спектроскопии с нулевой кинетической энергией электронов (ZEKE) и масс-селективной спектроскопии пороговой ионизации (MATI) частиц, охлажденных в сверхзвуковой струе. В этих методах молекулы, возбужденные лазером с перестраиваемой длиной волны на долгоживущие высокие ридберговские уровни, ионизируются электрическим импульсом. Высокая точность определения IE позволяет выявить и количественно описать такие тонкие явления, как изотопные эффекты, взаимное влияние заместителей или зависимость эффектов заместителей от природы центрального атома металла.

На основе анализа MATI-спектров дейтерированных производных бис-(бензол)хрома были проведены оценки колебательного вклада в энергии ионизации. Привлечение методов теории функционала плотности (DFT) позволило показать, что влияние органических заместителей в кольцах на IE сэндвичевых молекул обусловлено электронными, а не колебательными эффектами. Совместные MATI/DFT-исследования монозамещенных бис-ареновых комплексов хрома дали возможность выявить «чистые» эффекты отдельных заместителей, что необходимо для количественного описания взаимного влияния групп в кольцах полизамещенных сэндвичевых систем. Оказалось, что параметры, характеризующие такое взаимное влияние, нелинейно зависят от количества введенных фрагментов. Сэндвичевые молекулы, содержащие несколько метильных групп в кольцах, имеют несколько вращательных изомеров, которые различимы в MATI-спектрах. С помощью DFT-расчетов удалось идентифицировать пики, отвечающие индивидуальным ротамерам, а из MATI-экспериментов с высокой точностью определить их энергии ионизации и сдвиги IE, вызванные взаимным влиянием метильных групп. На величину IE сэндвичевой молекулы и колебательную структуру MATI-спектра влияет и размер карбоцикла. DFT-моделирование позволило обнаружить неожиданные структурные изменения гетеролигандных сэндвичевых молекул при отрыве электрона [1]. Таким образом, пороговая ионизационная спектроскопия в сочетании с DFT-расчетами раскрывает новые аспекты влияния лиганда на уникальные окислительно-восстановительные свойства сэндвичевых комплексов, которые имеют ключевое значение для их практического использования.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (Проект 18-13-00356).

1. Ketkov S.Y., Tzeng S.Y., Rychagova E.A., Markin G.V., Makarov S.G., Tzeng W.B. Laser spectroscopic and computational insights into unexpected structural behaviors of sandwich complexes on ionization // Dalton Trans. 2021., V. 50., P. 10729–10736.

STUDY OF THE STRUCTURE OF $[\text{Ni}(\text{Tsk})_2](\text{NO}_3)_2$ AND $[\text{Ni}(\text{Tsk})_2](\text{Qah})_2$ COMPLEX COMPOUNDS USING HIRSHFELD SURFACE ANALYSIS

O.T. Umirzokova, M.Z. Alieva, B.E. Jovliev, G.A. Nuralieva

*National university of Uzbekistan named after Mirzo Ulugbek, Tashkent, Uzbekistan
nuralieva.guzal@mail.ru*

Hirshfeld surface analysis [1] is one of the modern methods allowing intermolecular interactions to be studied in a more analytical way. This method is effective in comparing the ability of $[\text{Ni}(\text{Tsk})_2](\text{NO}_3)_2$ and $[\text{Ni}(\text{Tsk})_2](\text{Qah})_2$ complex to participate in various intermolecular interactions. The Hirshfeld surfaces were calculated for the complexes using a standart high surface resolution, mapped over d_{norm} (Fig.1).

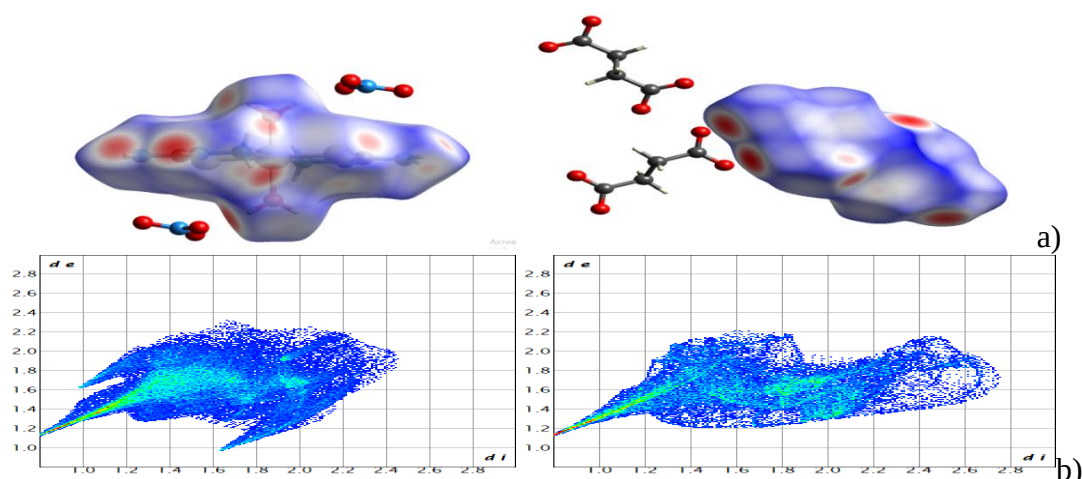


Fig. 1. Hirshfeld surface mapped over d_{norm} (a) and two-dimensional fingerprint plots (b) of the complexes $[\text{Ni}(\text{Tsk})_2](\text{NO}_3)_2$ and $[\text{Ni}(\text{Tsk})_2](\text{Qah})_2$

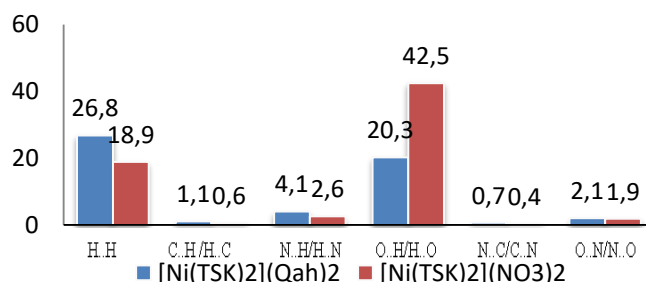


Fig. 2. Atom-atom interactions in $[\text{Ni}(\text{Tsk})_2](\text{NO}_3)_2$ and $[\text{Ni}(\text{Tsk})_2](\text{Qah})_2$

Bright-red spots are observed for all the donors and acceptors of strong hydrogen bonds in the two structures under study, indicating their participation in intermolecular interactions. It should be noted that the bright-red spot on the nitrogen and sulfur atoms in the thiosemicarbazide molecule indicate that they are complex with metals. As can be seen from the histogram, the fact that hydrogen bonds are stronger in the structures of nitrate anion and carbonic acid can also be seen from the significant interaction of $\text{O}\cdots\text{H}/\text{H}\cdots\text{O}$ bonds. $\text{N}\cdots\text{H}/\text{H}\cdots\text{N}$ and $\text{N}\cdots\text{O}/\text{O}\cdots\text{N}$ interactions also indicate the presence of carbonic acid and nitrate anions in our complexes (Fig. 2).

1. Turner M.J., McKinnon J.J., Wolff S.K., Grimwood D. J., Spackman P.R., Jayatilaka D., Spackman, M.A. // Turner Crystal. 2017., V. 17.

USAGE OF SEMI-EMPIRICAL METHODS FOR QUANTUM-CHEMICAL SIMULATION OF THE Co^{2+} -NICOTINIC ACID COMPLEX

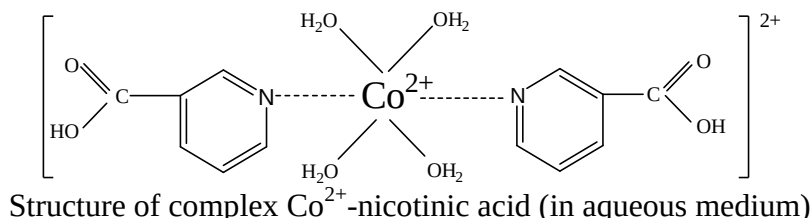
L.R. Harutyunyan¹, R.S. Harutyunayn²

¹Armenian National Agrarian University, Yerevan, Armenia

²Yerevan State University, Yerevan, Armenia

l.harutyunyan@anau.am

Among modern methods of solution chemistry studies the quantum-chemical methods of simulation very often are used because the results of quantum-chemical simulation give information which is impossible, expensive or very hard to get experimentally. Particularly, the application of the quantum-chemical simulation for study of complex formation in multicomponent systems gives possibility to reveal the mechanism of chemical bonds formation. Calculated values of energetic and structural characteristics of Co^{2+} -nicotinic acid complex with the usage of HyperChem 8.0 program, and methods Hückel and ZINDO/1 reveal that among some possible variations the most stable complex Co^{2+} -nicotinic acid is formed when Co^{2+} makes bonds with nitrogen atom of nicotinic acid. The analogue results have been obtained experimentally and for Co^{2+} -nicotinic acid complex the structure can be presented as in Figure.



The energetic parameters of the optimized structure of Co^{2+} -nicotinic acid also indicate the stability of such a complex (Table 1) and the data of Table 2 indicate that the complex has low values of molecular hardness (η) which characterized it as chemically active compound with nucleophile properties. The low value of molecular softness (χ) and high value of E_{HOMO} make possible to classify it as «hard» nucleophile capable of effective interaction with «hard» substrates.

Table 1

Values of energetic parameters of optimized structure of Co^{2+} -nicotinic acid complex calculated in vacuum by ZINDO/1 method

E^*_{general} kJ/mol	E_{bonding} kJ/mol	$\Delta H_{\text{general}}$ kJ/mol	$\Delta H^*_{\text{interaction}}$ kJ/mol	$E^*_{\text{interaction}}$ kJ/mol	RMS GRAD
-174653,79	-11109,74	-7316,36	-4848,35	-90133,12	0,05

Table 2

Values of reactionability of Co^{2+} -nicotinic acid complex

E_{HOMO} , eV	E_{LUMO} , eV	ΔE_{gap} , eV	I_{M} , eV	A_{M} , eV	χ , eV	η , eV	S , eV^{-1}
-5,42	+ 3,67	9,09	5,42	-3,67	0,88	4,45	0,22

ИЗУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ИОНА НИКЕЛЯ(II) С
ФЕНИЛАЛАНИНОМ В ВОДНОЙ СРЕДЕ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

Г.С. Григорян, А.Р. Саркисян, С.К. Григорян

Ереванский государственный университет, г. Ереван, Армения

gevsgrig@ysu.am

Нами проводятся исследования комплексообразования и межмолекулярных взаимодействий аминокислот (Ас) природного происхождения с ионами «металлов жизни» первого переходного ряда (Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} и др.) в водных растворах при различных условиях [1-3]. В данной работе изучено комплексообразование двухвалентного никеля (Ni^{2+}) с фенилаланином (Phe) методами ИК-спектроскопии. ИК-спектроскопические исследования проводились с целью установления участвующих в комплексообразовании центров лиганда.

ИК-спектры Phe, а также выделенного из раствора и высушенного на воздухе его комплекса с Ni^{2+} регистрировались на спектрометре «NICOLET NEXUS» с Фурье-преобразованием в области $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$ в виде прессованных таблеток с бромидом калия (см. рисунок 1).

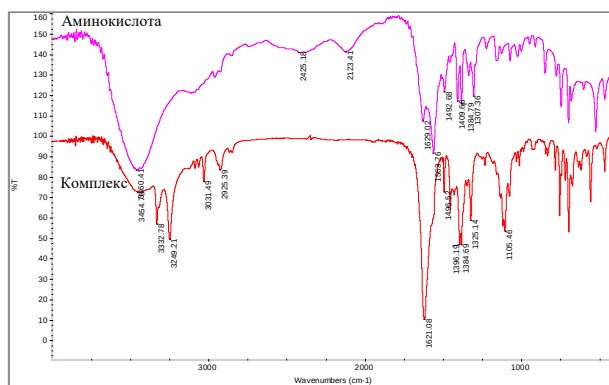


Рис. 1. ИК-спектры фенилаланина и его комплекса с Ni^{2+} в виде прессованных таблеток

Как видно из рисунка 1, в ИК-спектре комплекса Ni(II)-Phe наблюдаются изменения полос поглощения характерных для аминокислоты. В ИК спектре полученного комплекса появляется новая слабая полоса поглощения в области 415 см^{-1} [$\nu(\text{COO-Ni})$], указывающая на координацию Ni^{2+} с карбоксилат-ионом. Следует отметить, что для изучения комплексообразования методами ИК-спектроскопии удобно проводить измерения полос поглощения таких групп, которые отличаются своим расположением (частотой) и интенсивностью. Например, валентное колебание карбонильной группы Phe имеет сильное поглощение и наблюдается при 1629 см^{-1} . Координация Ni^{2+} с атомом кислорода карбоксильной группы приводит к смещению π -электронов, что приводит к уменьшению силовой постоянной связи C=O , в результате снижается частота валентного колебания карбонильной группы (1621 см^{-1}). Здесь важно отметить, что только по изменению полос поглощения ИК-спектра твердого образца аминокислоты нельзя однозначно говорить о комплексообразовании. Изменение ИК-спектра электронодонорной молекулы можно наблюдать и при ее непосредственном расположении в кристаллической решетке твердого вещества без координации. Эта проблема решается только путем сравнения полученных ИК-спектров растворов комплекса и чистого лиганда. Однако, в отличие от растворов с другими растворителями, ИК-исследования водных растворов имеют свои трудности, связанные с широкими и интенсивными полосами поглощения воды. По этой причине

ИК-спектроскопические исследования водных растворов Phe и его комплекса с Ni^{2+} проводились с использованием D_2O . ИК-спектры регистрировались в области от 900 до 2000 см^{-1} с использованием KRS стекол (толщина слоя поглощения не превышала 0,02 мм). Как показывают ИК-спектры (см. рисунок 2), присутствие Ni^{2+} в системе приводит к возрастанию частоты антисимметричного валентного колебания карбоксилат-иона в молекуле Phe ($\nu_{\text{антис.}} = 1619\text{ см}^{-1}$) на 28 см^{-1} и, одновременно, к уменьшению частоты симметричного валентного колебания того же иона ($\nu_{\text{сим}} = 1499\text{ см}^{-1}$) на 45 см^{-1} . Эти данные подтверждают, что в системе $\text{Ni}^{2+} + \text{Phe}$ происходит комплексообразование. Карбоксилат-ион становится более асимметричным, что связано с электростатическим взаимодействием иона никеля(II) с атомом кислорода карбоксилат-иона.

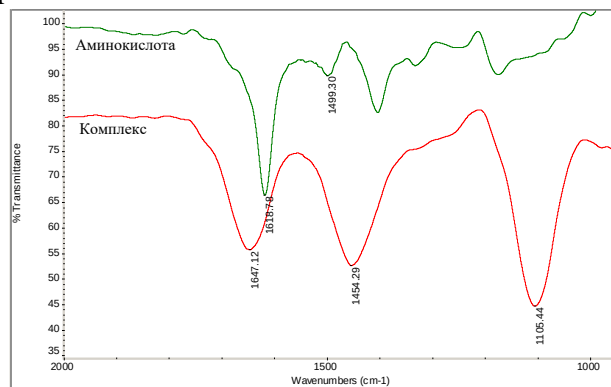


Рис. 2. ИК-спектры фенилаланина и его комплекса с Ni^{2+} в D_2O

На основании полученных и литературных [1-3] данных предложена структура хелатного комплекса Ni^{2+} с Phe с соотношением 1:2 (см. рисунок 3), где катион никеля связан с атомом кислорода карбоксилат-аниона по средством электростатического взаимодействия, а с атомом азота аминогруппы – ковалентной связью по донорно-акцепторному механизму. Октаэдрическую координационную сферу Ni^{2+} дополняют две молекулы воды.

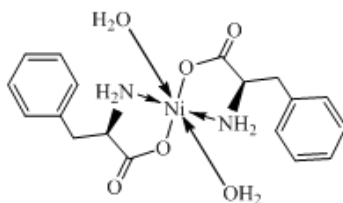


Рис. 3. Структурная формула хелатного комплекса иона никеля(II) с фенилаланином

Работа выполнена в лаборатории физической химии НИИ Химии ЕГУ при финансовой поддержке Комитета по науке Министерства образования, науки, культуры и спорта Республики Армения.

1. Григорян Г.С., Арутюнян М.Г., Григорян С.К. Изучение каталитической активности комплекса иона никеля(II) с лейцином на распад гидропероксида кумола в водной среде // Ученые записки ЕГУ (естеств. науки). 2012., № 3., С. 13–17.
2. Григорян Г.С. Комплексообразование иона меди(II) с лейцином и изолейцином в водной среде // Хим. журнал Армении. 2013., Т. 66., № 1., С. 148–151.
3. Grigoryan G.S. Catalytic activity of the cobalt(II) ion with phenylalanine complex in the decomposition reaction of cumene hydroperoxide in aqueous solution // Proceedings of the YSU (Chemistry and Biology). 2020., V. 54., № 2., P. 105–111.

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ГЕТЕРОЛИГАНДНЫХ
КОМПЛЕКСОВ НИКЕЛЯ(II) С ГИДРАЗИДАМИ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ
И L-ГИСТИДИНОМ В ВОДНОЙ СРЕДЕ

Н.В. Трошанин, Т.И. Бычкова

*Химический институт им. А.М. Бутлерова Казанского (Приволжского) федерального
университета, г. Казань, Россия
nikita-vt@mail.ru*

Методом классической спектрофотометрии видимого диапазона в сочетании с рН-метрией при различных соотношениях металла и лигандов (при концентрациях порядка 10^{-2} – 10^{-3} моль/л) исследованы гомо- и гетеролигандные системы Ni(II) с рядом моногидразидов ароматических кислот и L-гистидином в водном растворе на фоне 0,1 М KNO₃ при 25,0 °С. Моделирование параметров реализующихся в растворах равновесий и спектральных характеристик комплексов проведено по программам SPRESS [1] и STALABS [2]; по STALABS реконструированы электронные спектры поглощения индивидуальных комплексных форм. В тройных системах (см. таблицу) зафиксированы новые гетеролигандные комплексы, определены их константы устойчивости ($\lg\beta$) и области рН существования в растворах. Интервал рН исследований ограничен, как правило, растворимостью гидразидов; при рН ≥ 5 нередко образуются малорастворимые гидроксоформы и незаряженные комплексы.

Таблица

Ассортимент гетеролигандных комплексов никеля(II) с рядом моногидразидов и L-гистидином (HisH), обнаруженных в водном растворе на фоне 0,1 М KNO₃ при 25,0 °С (соотношения металл/лиганды равны 1:1:1 и 1:2:2)

Система	Гетеролигандные комплексы ($\lg\beta \pm 0,1$)	Область рН существования
Ni(II) – гидразид бензойной кислоты (L ¹) – L-гистидин	[NiL ¹ HisH] ²⁺ (6,07) [NiL ¹ His] ⁺ (11,5)	>4,7 > 5,0
Ni(II) – гидразид анисовой кислоты (L ²) – L-гистидин	[NiL ² HisH] ²⁺ (6,22) [NiL ² His] ⁺ (11,7)	> 3,7 > 4,0
Ni(II) – гидразид салициловой кислоты (L ³ H ₂) – L-гистидин	[Ni(L ³ H ₂)HisH] ²⁺ (7,75) [Ni(HisH)L ³ H] ⁺ (11,8)	1,3–4,3 > 2,5
Ni(II) – гидразид изоникотиновой кислоты (L ⁴) – L-гистидин	[Ni(L ⁴ H)HisH] ³⁺ (6,30) [NiL ⁴ HisH] ²⁺ (6,46)	1,6–4,4 > 2,8
Ni(II) – гидразид бензойной кислоты – гидразидсалициловой кислоты	[NiL ¹ L ³ H ₂] ²⁺ (5,80)	>1,1
Ni(II) – гидразид изоникотиновой кислоты – гидразид бензойной кислоты	[Ni(L ⁴ H)L ¹] ³⁺ (4,52) [NiL ⁴ L ¹] ²⁺ (6,01)	0,9–3,6 >1,5
Ni(II) – гидразид изоникотиновой кислоты – гидразид салициловой кислоты	[Ni(L ⁴ H)L ³ H ₂] ³⁺ (4,67) [NiL ⁴ L ³ H ₂] ²⁺ (6,13)	0,9–3,1 >1,5

Указанные комплексы, судя по виду электронных спектров поглощения, имеют октаэдрическую конфигурацию. Это находит подтверждение в результатах квантово-химической оптимизации структур с учетом эффекта растворителя.

1. Сальников Ю.И. Полиядерные комплексы в растворах. Казань: Изд. КГУ. 1989.
2. Krutikov A.A. New program for computation of the thermodynamic, spectral, and NMR relaxation parameters of coordination compounds in complex systems // Journal of Physics: Conf. Ser. 2012., V. 394., P. 012031.

**ОСНОВЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ТЕТРААРИЛПОРФИРИНОВ И ИХ
МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ С ИОННЫМИ ЖИДКОСТЯМИ В РАСТВОРЕ**

***М.В. Шиловская¹, И.В. Новиков¹, М.Е. Матис¹, Е.А. Венедиктов²,
Т.А. Агеева¹, В.В. Александрійский¹***

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

*²Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, г. Иваново, Россия
tageeva@isuct.ru*

Порфирины – макрогетероциклические соединения с уникальными свойствами. Однако, из-за своей особой структуры они практически нерастворимы в воде. Разработка систем «порфирин – ионная жидкость» может быть эффективным решением этой проблемы.

Целью предлагаемой работы являлось моделирование и квантово-химический расчет параметров систем «порфирин – ионная жидкость» помощью программы Gaussian 09W, а также экспериментальное исследование взаимодействия компонентов этих систем в бинарных растворителях этанол–хлороформ и в водных средах. Для этого применялись следующие методы: электронная спектроскопия в УФ-, видимой и ближней ИК-областях; флуоресцентная спектроскопия.

С помощью квантово-химических расчётов были получены значения энергий образования комплексов и их дипольные моменты. Отмечено действие катионов ионной жидкости на общий дипольный момент комплексов, замечено искажение плоскостей порфиринов при взаимодействии с катионами ионных жидкостей.

В результате проведения экспериментов показано, что при образовании комплексов «порфирин–ионная жидкость» происходит изменение положения полосы Sore и Q полос в электронных спектрах поглощения макрогетероциклических соединений. Выявлена зависимость растворимости порфиринов в органических растворителях и воде от природы и количества ионной жидкости.

Обнаружено, что при переходе систем «порфирин–ионная жидкость» из среды органических растворителей в водную наблюдается тушение флуоресценции, что связано с частичной агрегацией порфирина. Причём процессы агрегации наиболее выражены с Cl-содержащими ионными жидкостями в отличие от Br-содержащих.

Работа выполнена в рамках гранта РНФ (грант № 22-23-01076).

Исследование проведено с использованием ресурсов ЦКП ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2021-671).

СЕКЦИЯ
ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ КООРДИНАЦИОННЫХ
СОЕДИНЕНИЙ

НОВЫЕ СОЕДИНЕНИЯ НА ОСНОВЕ КЛАСТЕРНЫХ АНИОНОВ БОРА ДЛЯ БИМЕДИЦИНСКИХ ПРИМЕНЕНИЙ

К.Ю. Жижин

*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, г. Москва, Россия
zhizhin@igic.ras.ru*

Кластерные анионы бора являются представителями пространственно ароматических соединений, чем обуславливаются их уникальные свойства – высокая стабильность, химическая устойчивость и низкая токсичность. Способность данных соединений вступать в реакции замещения атомов водорода позволяет селективно получать замещенные производные с различным числом и типом функциональных групп. Бороводородные кластерные фрагменты – прекрасные кандидаты для создания биомиметических систем, в том числе новых противовирусных и антибактериальных препаратов, способных преодолевать фармакологическую резистентность.

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

Разработаны методы получения борсодержащих ультралегких материалов за счет иммобилизации кластерных соединений бора в аэрогелевых матрицах SiO_2 . Такие материалы обладают высокой удельной поверхностью (~ 750 м²/г) и пористостью ($\sim 95\%$), а благодаря высокому содержанию бора (до $\sim 1,2$ мольных %) они показывают высокую способность к захвату тепловых и эпитепловых нейтронов, превосходящую известные полимерные аналоги. На основе разработанных нами аэрогелей могут быть созданы изделия для биологической защиты пациентов и медицинского персонала при реализации технологии ^{10}B -нейтронозахватной терапии злокачественных опухолей в условиях клиники.

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

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

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ И СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ ФОТОАКТИВНЫХ КЛАСТЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ: НА ПУТИ ОТ СВОЙСТВ К БИМЕДИЦИНСКИМ ПРИМЕНЕНИЯМ

М.А. Шестопалов

*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, г. Новосибирск, Россия
shtopy@niic.nsc.ru*

Октаэдрические кластерные комплексы переходных металлов с общей формулой $[\{M_6Q_8\}L_6]^n$ ($M = Mo, W, Re$; $Q =$ халькоген или галоген; L -терминальный лиганд органической или неорганической природы) привлекают исследователей благодаря набору свойств, привлекательных с точки зрения различных биомедицинских применений. Так например, наличие высокой локальной концентрации тяжелых элементов в кластерном ядре $\{M_6Q_8\}$ придает таким соединениям высокую рентгеновскую контрастность, т.е. потенциально позволяет рассматривать их как объекты для создания рентгеноконтрастных препаратов для ангиографии и компьютерной томографии. С другой стороны, большинство таких кластерных комплексов способны проявлять ярко выраженную фосфоресценцию под действием УФ, видимого или рентгеновского излучения. При этом в присутствии молекулярного кислорода происходит перенос энергии с кластерного комплекса на молекулу кислорода с переводом её в активную синглетную форму $^1O_2$. Данное свойство также обладает большими прикладными перспективами в таких областях, как фотодинамическая терапия (ФДТ) или фотодинамическая инактивация бактерий (обеззараживание). Данная работа посвящена поиску путей возможного применения описанных кластерных комплексов в биологии и медицине.

Так, получена серия водорастворимых гидролитически стабильных кластерных комплексов рения и вольфрама $[\{M_6Q_8\}(PL_3)_6]^n$ ($M = Re, W$; $Q = S, Se, Te$; $PL_3 =$ функционализированный фосфин), обладающих высокой рентгеновской контрастностью, низкой цито- и острой токсичностью. Такие соединения были апробированы в качестве рентгеноконтрастных препаратов на лабораторных животных.

В свою очередь кластерные комплексы $[\{M_6X_8\}L_6]^n$ ($M = Mo, W$; $X = Cl, Br, I$), проявляющие наилучшие фотофизические характеристики (квантовый выход люминесценции и генерации $^1O_2$), оказались гидролитически неустойчивыми, особенно в условиях физиологических жидкостей. Были изучены возможные пути решения данной проблемы: поиск стабилизирующих лигандов, образование соединений включения, включение в полимерную матрицу. В результате проведенных исследований получена серия материалов на основе кластерных комплексов, которая была апробирована в качестве люминесцентных маркеров и фотосенсибилизаторов для ФДТ, а также при создании самостерилизующихся материалов.

Работа выполнена при финансовой поддержке – совета по грантам Президента Российской Федерации (грант № МД-123.2022.1.3)

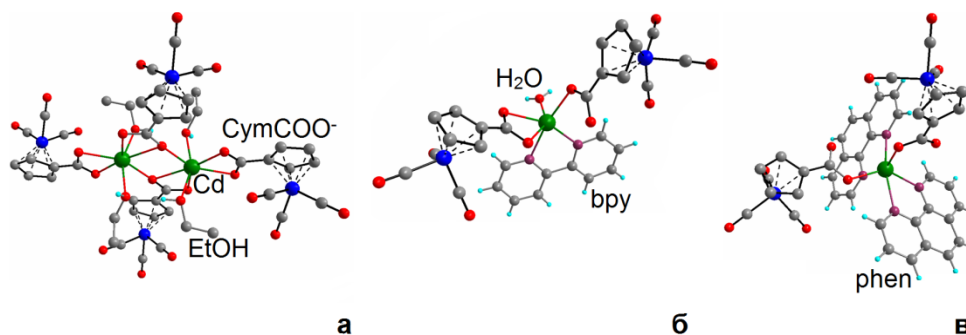
НОВЫЕ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИЕ КАРБОКСИЛАТЫ Cd-Mn КАК ПРЕКУРСОРЫ ОКСИДНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ШПИНЕЛИ CdMn₂O₄

А.В. Гавриков, Е.В. Белова, А.Б. Илюхин, П.С. Коротеев, А.А. Садовников

*Институт общей неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, г. Москва, Россия
penguin1990@yandex.ru*

Интерес к развитию методов получения оксидных систем на основе CdMn₂O₄ обусловлен возможностью их использования как основы сенсоров газов, суперконденсаторов и катализаторов. Одним из перспективных подходов к получению CdMn₂O₄ (и сложных оксидов в целом) является термолиз индивидуальных прекурсоров – гетерометаллических комплексных соединений (КС), содержащих ионы Cd и Mn в соотношении 1:2. Использование этого подхода помогает существенно (до 2-3 ч) снизить время получения целевого продукта по сравнению с традиционным керамическим методом синтеза. Кроме того, возможность эксплуатации свойств (в частности, растворимости) КС-прекурсоров расширяет потенциальное морфологическое разнообразие получаемых сложнооксидных систем.

В докладе обсуждаются результаты изучения как предшественников CdMn₂O₄ новых КС Cd²⁺ с анионами металлоорганической кислоты CymCOOH (Cym = (η⁵-C₅H₄)Mn(CO)₃), а именно [Cd₂(OOC Cym)₄(EtOH)₄] (1), [Cd(OOC Cym)₂(bpy)(H₂O)] (2), [Cd(OOC Cym)₂(phen)₂]·EtOH (3). Разработаны методики синтеза **1-3** в виде практически однофазных (РФА) поликристаллических образцов. Установлено молекулярное и кристаллическое строение **1-3** (см. рисунок а-в, соответственно) и продуктов их перекристаллизации из некоторых органических растворителей. Полученные КС дополнительно охарактеризованы элементарным анализом и ИК-спектроскопией. Стоит отметить, что изученные КС являются первыми представителями цимантренкарбоксилатных комплексов 4d-элементов.



Проведено комплексное (ДСК, ТГ с масс-спектральным детектированием газообразных продуктов) исследование термического поведения **1-3** в различных условиях (в Ar и воздухе). Изучен препаративный термолиз **1-3** на воздухе в различных условиях. Полученные результаты свидетельствуют об образовании из **1-3** оксидных систем на основе (>95 масс. %) шпинели CdMn₂O₄ уже после непродолжительного (3 ч) одноступенчатого изотермического отжига. Результаты изучения состава (РФА, ИК, ЛРСМА) и микроморфологии (СЭМ) полученных оксидных образцов позволили установить влияние на эти характеристики природы комплексов-прекурсоров и условий отжига (температуры и продолжительности изотермического сегмента, а также скорости нагрева).

Работа выполнена при финансовой поддержке – РФФ 22-73-10189.

КОМПЛЕКСЫ КОБАЛЬТА В КАЧЕСТВЕ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ФИКСАЦИИ УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА В ЦИКЛИЧЕСКИЕ КАРБОНАТЫ

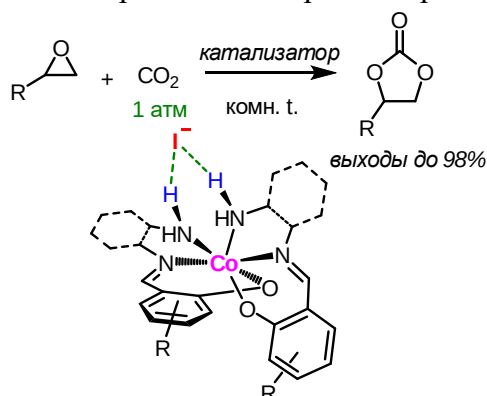
В.А. Ларионов, М.А. Емельянов, Ю.Н. Белоконов, В.И. Малеев

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

г. Москва, Россия

larionov@ineos.ac.ru

Увеличение концентрации углекислого газа (CO_2) в атмосфере ведет к изменению климата и является важнейшей проблемой для человечества на сегодняшний день. Поэтому его трансформация в ценные органические материалы является одной из приоритетных задач химии [1]. В частности, реакция эпоксидов с CO_2 с образованием практически важных циклических карбонатов привлекает большое внимание, т.к. полученные продукты востребованы в различных отраслях промышленности.



В данной работе мы разработали новые гомогенные каталитические системы на основе хиральных октаэдрических комплексов Co(III) (см. рисунок) [2–4] для фиксации CO_2 в циклические карбонаты в мягких условиях (1 атм. CO_2 и комнатная температура). Был детально исследован механизм катализа с использованием полученных комплексов [2, 4].

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ, проект № 20-13-00155.

1. Rulev Y.A., Larionov V.A., Lokutova A.V., Moskalenko M.A., Lependina O.L., Maleev V.I., North M., Belokon Y.N. Chiral cobalt(III) complexes as bifunctional Brønsted acid–Lewis base catalysts for the preparation of cyclic organic carbonates // *ChemSusChem*. 2016., V. 9., № 2., P. 216–222.

2. Emelyanov M.A., Stoletova N.V., Lisov A.A., Medvedev M.G., Smol'yakov A.F., Maleev V.I., Larionov V.A. An octahedral cobalt(III) complex based on cheap 1,2-phenylenediamine as a bifunctional metal-templated hydrogen bond donor catalyst for fixation of CO_2 with epoxides under ambient conditions // *Inorg. Chem. Front.* 2021., V. 8., № 16., P. 3871–3884.

3. Emelyanov M.A., Stoletova N.V., Smol'yakov A.F., Il'in M.M., Maleev V.I., Larionov V.A. Synthesis and a catalytic study of diastereomeric cationic chiral-at-cobalt complexes based on (*R,R*)-1,2-diphenylethylenediamine // *Inorg. Chem.* 2021., V. 60., № 18., P. 13960–13967.

4. Emelyanov M.A., Lisov A.A., Medvedev M.G., Maleev V.I., Larionov V.A. Cobalt(III) complexes as bifunctional hydrogen-bond donor catalysts featuring halide anions for cyclic carbonate synthesis at ambient temperature and pressure: a mechanistic insight // *Asian J. Org. Chem.* 2022., V. 11., № 5., e202100811.

РАЗНОЛИГАНДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ 3d- И 4f-МЕТАЛЛОВ НА ОСНОВЕ ПИРИДИНОВЫХ, ФОСФИНОВЫХ ЛИГАНДОВ И ПРОИЗВОДНЫХ ТЕТРАЗОЛА КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ЛЮМИНОФОРЫ И ЦИТОСТАТИКИ

*Е.В. Лидер¹, Ю.А. Голубева¹, К.С. Смирнова¹, Е.А. Ермакова¹, Е.А. Иванова¹,
Л.С. Ключова², И.П. Поздняков³*

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

²*НИИ молекулярной биологии и биофизики – структурное подразделение ФИЦ ФТМ,
г. Новосибирск, Россия*

³*Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН,
г. Новосибирск, Россия
lisalider@ngs.ru*

Возможность использования координационных соединений переходных металлов в качестве потенциальных терапевтических агентов побуждает исследователей проводить целенаправленную работу по поиску новых комплексов с заданными свойствами. Соединения на основе тетразолатных лигандов привлекают большое внимание благодаря огромному разнообразию структурных топологий получающихся комплексов, а также благодаря их возможному использованию в медицине: ежегодно публикуются тысячи исследований, посвященных синтезу новых производных тетразолов, проявляющих разнообразную биологическую активность. Особое внимание приковано к разнолигандным комплексам эндогенных металлов, в которых помимо тетразольного лиганда присутствуют другие активные органические молекулы.

В данной работе получены разнолигандные комплексы ряда эндогенных (жизненно необходимых) и редкоземельных металлов. В качестве органических лигандов использованы производные тетразола (5-бензилтетразол, 5-метилтетразол, 5-фенилтетразол и 5-(4-хлорфенил)тетразол и другие), пиридина (1,10-фенантролин, 2,2'-бипиридин, 2,2'-би-4-пиколлин, 4,7-диметил-фенантролин и фенантролин-5,6-дион) и фенилфосфина. Все соединения охарактеризованы с помощью элементного и рентгенофазового анализа, ИК- и ЭПР-спектроскопии. Молекулярные и кристаллические структуры ряда комплексов установлены с помощью рентгеноструктурного анализа. Поскольку возможность биомедицинского применения предполагает перевод твердофазных образцов в растворы, в рамках настоящей работы для наиболее перспективных разнолигандных комплексов было исследовано поведение в биосовместимых растворах набором физико-химических методов (масс-спектрометрия с распылением в электрическом поле, электронная спектроскопия поглощения, ЭПР-спектроскопия замороженных растворов комплексов, кондуктометрия). Это позволило сделать выводы об устойчивости комплексов и о возможных формах, присутствующих в растворах.

Скрининг цитотоксических свойств комплексов эндогенных металлов проводили *in vitro* с помощью прибора IN Cell Analyzer 2200 методом двойного окрашивания клеток флуоресцентными красителями. В работе использовали следующие клеточные линии человека: Нер-2 (карцинома гортани), МСF-7 (аденокарцинома молочной железы), НерG2 (гепатокарцинома), и НЕК293-А (эмбриональные клетки почек) и МRC-5 (фибробласты).

Для комплексов редкоземельных металлов были исследованы фотолюминесцентные свойства: получены данные о квантовых выходах люминесценции и временах жизни возбужденных состояний.

Работа выполнена за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-73-10207).

РЕАКЦИИ ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ НА ОСНОВЕ РЕДОКС-АКТИВНОГО ИМИНО-КЕТОНОВОГО ЛИГАНДА DPP-MIAN

А.Н. Лукоянов, Ю.В. Зверева, Л.В. Калакутская, С.Ю. Кетков
Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН,
г. Нижний Новгород, Россия
anton@iomc.ras.ru

В 1983-2002 гг. в серии статей Frühauf с сотрудниками сообщалось о реакциях циклоприсоединения между ацетиленами и комплексами переходных металлов с нейтральными 1,4-диаза-1,3-диеновыми (dad) или 1-кето-4-имино-1,3-диеновыми лигандами [1]. Так, комплексы железа и рутения с кетиминовыми лигандами реагируют с активированными алкинами с образованием устойчивых циклоаддуктов (см. схему 1).

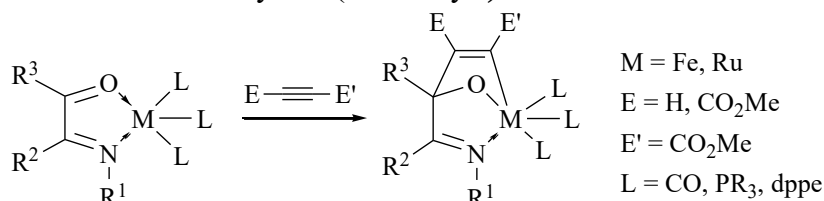


Схема 1. Взаимодействие имино-кетонных комплексов железа и рутения с диметил ацетиленкарбоксилатом

В 2010 г. впервые сообщалось об аналогичном процессе с участием дигаллана (dpp-bian)Ga-Ga(dpp-bian) на основе дианиона dpp-bian (1,2-бис[(2,6-диизопропилфенил)имино]аценафтен) [2]. Было показано, что дигаллан реагирует с различными алкинами с образованием устойчивых циклоаддуктов.

Здесь будет сообщено о реакциях комплексов металлов (Mg, Ca, Zn, Ga) на основе дианиона dpp-mian (2-(2,6-диизопропилфенилимино)аценафтен-1-он) с различными ацетиленами и основаниями Шиффа, которые образуют циклоаддукты (см. схему 2).

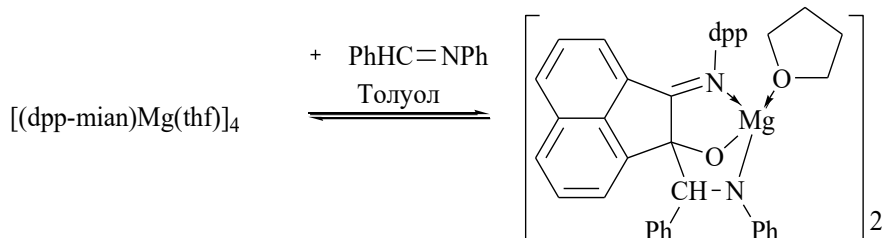


Схема 2. Взаимодействие [(dpp-mian)Mg(thf)]₄ с бензилиденанилином

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

1. Siebenlist R., Frühauf H.-W., Vrieze K., Smeets W.J.J., Spek A.L. 1,3-Dipolar cycloaddition to the Fe-OC fragment. 19. Synthesis and properties of Fe(CO)₂(PR₃)(R₁NC(R₂)-C(R₃)O) and Fe(CO)(Ph₂PCH₂CH₂PPh₂)(R₁NC(R₂)-C(R₃)O) and their reactivity toward dipolarophiles. First X-ray crystal structure of the initial bicyclo[2.2.1] adduct // Organometallics. 2002., V. 21., № 25., P. 5628–5641.

2. Fedushkin I.L., Nikipelov A.S., Lyssenko K.A. Reversible addition of alkynes to gallium complex of chelating diamide ligand // J. Am. Chem. Soc. 2010., V. 132., № 23., P. 7874–7875.

КОМПЛЕКСЫ D-МЕТАЛЛОВ С ШИРОКИМ СПЕКТРОМ БИОЛОГИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ

И.А. Луценко¹, П.В. Примаков², О.Б. Беккер³, М.А. Кискин¹, И.Л. Еременко¹

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

²Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, г. Москва, Россия

³Институт общей генетики им. Н.И. Вавилова РАН, г. Москва, Россия

irinalu05@rambler.ru

В медицинской практике металлосодержащие препараты достаточно активно используются, и в первую очередь наиболее успешно как противораковые (на основе Pt); также широко представлены семейства противоартритных на основе Au, антидиабетических (V), противомикробных (Zn, Bi, Ag), противовирусных (Co) и др. Таким образом, комплексы в настоящее время находятся в активной стадии развития и изучения у медиков, биологов, химиков. Современные исследования противораковой направленности демонстрируют все более увеличивающийся интерес к не-платиновым противоопухолевым агентам, например, на основе био-эссенциальных (жизненно важных) металлов Cu, Zn, Fe, Co и др. В данной работе с использованием различных синтетических подходов изучены координационные соединения Cu^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} , Ag^+ , Au^{3+} с 2-, 3-фуранкарбоновыми (Hfur), 5-нитро-2-фуранкарбоновой (nHfur) и бензойной кислотами, при участии N-донорных лигандов - 1,10-фенантролином (phen), неocupроином (neoc), 2,2-бипиридином (bpy), 4-фенилпиридином (phpy), пиридином (py) и др.). Для всех полученных комплексов структуры разрешены рентгеноструктурным анализом, фазовая чистота подтверждена данными элементного и рентгенофазового анализов, термостабильность установлена методом синхронного термического анализа, стабильность соединений в растворах ДМСО, декстрозы и NaCl оценивали по результатам спектроскопии протонной ЯМР-спектроскопии, электронных спектров поглощения и квантово-химических расчетов констант устойчивости комплексов. По строению все полученные координационные соединения можно разделить на группы моно- $[\text{M}(\text{fur})_2\text{L}]$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Co}, \text{Ni}$; fur = 2- и 3-Hfur, nHfur; L = phen, neoc, bpy), $(\text{H}_2\text{phen})[\text{AuCl}_4]\text{Cl}$, $[\text{Ag}(\text{fur})_2]$, $[\text{Ag}(\text{benz})(\text{py})]_2$; би- $[\text{M}_2(\text{fur})_4\text{L}_2]$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Zn}$; fur = 2- и 3-Hfur, 5NO₂-2Hfur; L = phpy, py, CH₃CN), и полиядерные $[\text{Co}_3(\text{fur})_6\text{L}_2]$ (fur = 2-Hfur, L = phen, neoc); $[\text{M}_3\text{O}(\text{fur})_6\text{L}_3]$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Fe}$; fur = 2-Hfur, L = H₂O, ТГФ). Биологическая активность комплексов определена *in vitro* в отношении микобактерий *Mycolicibacterium megmatis*, *Mycobacterium tuberculosis* H37Rv [1, 2], тестовой раковой линии аденокарциномы яичника (SCOV3) [3, 4], а также целого ряда грамположительных и грамотрицательных бактерий.

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

1. Lutsenko I.A., Baravikov D.E., Koshenskova K.A. et. al. What are the prospects for using complexes of copper(II) and zinc(II) to suppress the vital activity of *Mycolicibacterium smegmatis*? // RSC Advances. 2022., V. 12., P. 5173–5183.
2. Lutsenko I.A., Yambulatov D.S., Kiskin M.A. et. al. Improved *in vitro* antimycobacterial activity of trinuclear complexes cobalt(II, III) and iron(III) with 2-furoic acid against *Mycolicibacterium smegmatis* // Chem. Select. 2020., V. 5., P. 11837–11842.
3. Луценко И.А., Никифорова М.Е., Кошенкова К.А. и др. Биядерные комплексы Cu^{2+} и Mg^{2+} с 2-фуранкарбоновой кислотой: синтез, строение, ЭПР и результаты биологической активности *in vitro* в отношении *M. smegmatis* и SKOV3 // Коорд. хим. 2022., № 2., С.83–92.
4. Луценко И.А., Лосева О.В., Иванов А.В. и др. Антисканцерогенные свойства комплексов Au(III) // Коорд. хим. 2022., № 10., С. 1–7.

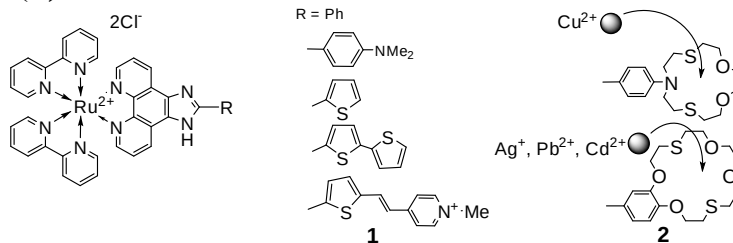
МОНО- И ГЕТЕРОБИМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КОМПЛЕКСЫ ИМИДАЗО-1,10-ФЕНАНТРОЛИНОВ КАК ФОТОСЕНСИБИЛИЗАТОРЫ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ ДЛЯ ГАЗОВОГО АНАЛИЗА ПРИ КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

С.Д. Токарев¹, О.А. Федорова¹, А. Ботезату¹, М.Н. Румянцева², А.Ф. Насриддинов²

¹Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН,
г. Москва, Россия

²Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, г. Москва, Россия
tokarev@ineos.ac.ru

Полипиридиновые комплексы Ru(II) изучаются в качестве оптически активных компонентов широкого ряда устройств и технологий: люминесцентных биомаркеров и хемосенсоров, фотоэлектрохимических ячеек, фотосенсибилизаторов и фотокатализаторов. Такие комплексы способны к фотоиндуцированному переносу электрона на многие объекты, в том числе в зону проводимости некоторых полупроводниковых материалов. Эффективная фотосенсибилизация полупроводниковых газовых сенсоров позволит снизить рабочую температуру анализа до комнатной. Для этой цели в данной работе была разработана серия комплексов рутения(II) **1**.



Оптическими и электрохимическими методами показано, что комплексы обладают высокими значениями времен жизни возбужденных состояний и подходящими значениями энергий ВЗМО и НСМО для переноса электрона на чувствительные элементы современных газовых сенсоров.

Затем металлокомплексы наносили на наночастицы SnO₂ и In₂O₃. Для полученных гибридных органо-неорганических материалов были изучены оптические свойства с временным разрешением, проводимость при подсветке светодиодами и в темноте, а также исследованы сенсорные свойства по отношению к газам-окислителям NO₂ и NO в сухом воздухе при комнатной температуре в условиях периодической подсветки. Совокупность физико-химических методов показала, что модификация поверхности SnO₂ и In₂O₃ металлокомплексами привела к возникновению фоточувствительности и появлению воспроизводимого сенсорного сигнала в присутствии NO₂ и NO при комнатной температуре, что недоступно немодифицированным сенсорам.

Однако селективность новых систем все еще низкая. Поэтому была предложена серия **2**, содержащая помимо рутения(II) второй катион, который отвечает за селективное связывание с тем или иным газом. Так, образец, в котором вторым катионом является Cu²⁺ имеет самый высокий сенсорный сигнал по отношению к аммиаку из-за специфической адсорбции молекул NH₃ на катионах меди(II). С другой стороны, медьсодержащий датчик показывает низкие сенсорные характеристики по отношению к NO₂ и NO. Образцы же на основе гетеробиметаллических комплексов с серебром(I) или свинцом(II) показали высокий сенсорный сигнал на оксиды азота.

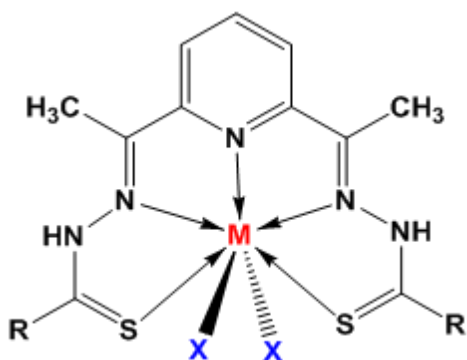
Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ проект № 17-73-30036.

ГЕПТАКООРДИНИРОВАННЫЕ КОМПЛЕКСЫ Co(II), Ni(II) И Fe(II) НА ОСНОВЕ БИС-ТИОСЕМИКАРБАЗОНОВ 2,6-ДИАЦЕТИЛПИРИДИНА: ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ И ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ

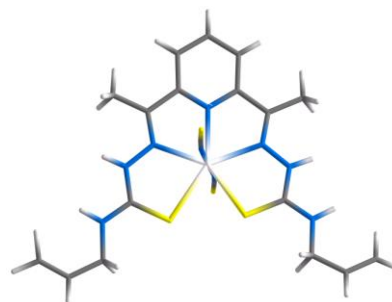
А.С. Андреева, Ю.П. Туполова, И.Н. Щербаков, Л.Д. Попов,
В.А. Четверикова

Южный федеральный университет, г. Ростов-на-Дону, Россия
anaeva2580@gmail.com

Для направленного дизайна координационных соединений, обладающих свойствами молекулярных магнитов, необходимо знание факторов, влияющих на параметр магнитной анизотропии (D). С целью поиска магнито-структурных корреляций «строение комплекса – знак и величина D » были синтезированы две серии высокоспиновых гептакоординированных металлохелатов Co(II), Fe(II) и Ni(II) типа **1–2** на основе бис-тиосемикарбазонов – продуктов конденсации 2,6-диацетилпиридина с 4-замещенными производными тиосемикарбазида. Состав всех комплексов отвечает общей формуле $[M(H_2L)X_2]$, где H_2L – молекулы лигандов в молекулярной тионной форме, $X = CNS^-, Cl^-$. Строение соединений Co(II) и Fe(II) типа **2** с $X = CNS^-$ доказано методом РСА. Показано, что комплексы изоструктурны. На рисунке приведено строение комплекса Co(II).



- 1: $R = NH_2$; $M = Fe(II), Ni(II)$; $X = CNS^-$
 $M = Co(II)$; $X = Cl^-, CNS^-$
2: $R = All$; $M = Fe(II), Ni(II)$; $X = CNS^-$
 $M = Co(II)$; $X = Cl^-, CNS^-$



Строение комплекса Co(II) типа 2
($X = CNS^-$)

Результаты исследования показали, что комплексы характеризуются пентагонально-бипирамидальным строением координационного полиэдра. В основании бипирамиды лежат три атома азота пиридинового и азометиновых фрагментов, а также два атома серы C=S-групп гидразонных фрагментов. В вершинах пирамиды располагаются роданид-ионы.

Для изучения влияния строения бис-тиосемигидразонов и природы металла и ацидо-лиганда на магнитные свойства комплексов нами были проведены расчеты параметров расщепления в нулевом поле (ZFS – zero field splitting) методом полного активного пространства (CASSCF). Квантово-химические расчеты показали, что для комплексов Co(II) происходит реализация легкой плоскости намагничивания ($D > 0$), в то время как в соединениях Ni(II) наблюдается легкая ось намагничивания ($D < 0$). Для металлохелатов Fe(II) наблюдаются как легкая ось, так и легкая плоскость намагничивания. Для комплексов Co(II) установлено влияние природы ацидо-лиганда на величину параметра магнитной анизотропии. Показано, что максимальную анизотропию демонстрируют соединения на основе хлорида Co(II). Так, например, для комплекса Co(II) типа **1** величина D составляет $41,94 \text{ см}^{-1}$ для $X = Cl^-$ и $25,31 \text{ см}^{-1}$ с $X = CNS^-$.

ЦИТОТОКСИЧНЫЕ КОМПЛЕКСЫ РЯДА ЭССЕНЦИАЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ С 1Н-ТЕТРАЗОЛ-5-УКСУСНОЙ КИСЛОТОЙ И ОЛИГОПИРИДИНАМИ

Е.А. Ермакова^{1,2}, Ю.А. Голубева^{1,2}, Е.В. Лидер¹

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

²НИИ молекулярной биологии и биофизики – структурное подразделение ФИЦ ФТМ, г. Новосибирск, Россия

ermakova2299@gmail.com

Онкологические заболевания являются немаловажной проблемой современной медицины и по уровню смертности уступают только сердечно-сосудистым заболеваниям. Согласно данным Росстата за 2020 год было выявлено 3,9 миллиона новых случаев злокачественных новообразований, за этот же период онкология стала причиной смерти около 300 тысяч человек. Химиотерапия – один из основных способов лечения, применяемый в медицине. Важную роль в химиотерапии по-прежнему занимают препараты платиновой группы, которые, тем не менее, имеют ряд побочных эффектов (нефротоксичность, нейротоксичность, резистентность), поэтому поиск аналогов является перспективным направлением исследований.

Особое внимание ученые уделяют эссенциальным (жизненно необходимым) металлам, которые относятся к микроэлементам и содержатся в организме, – такие металлы как Cu(II), Mn(II), Ni(II) и Zn(II). Поскольку свойства органических соединений могут усиливаться при комплексообразовании, синтез комплексов эссенциальных металлов с биологически активными лигандами является актуальной задачей. В данной работе в качестве лигандов были использованы олигопиридины (2,2'-бипиридин, 1,10-фенантролин и их производные (olygo)) и 1H-тетразол-5-уксусная кислота (H₂L), которые являются известными фармакофорами. В частности данные соединения обладают цитотоксической активностью.

Получено 18 новых комплексных соединений, которые можно описать общей формулой [M(olygo)(H₂O)_xL]·yH₂O. Все комплексы охарактеризованы различными физико-химическими методами (ИК-спектроскопия, элементный, рентгенофазовый и термogravиметрический анализы). Молекулярные и кристаллические структуры ряда соединений установлены с помощью рентгеноструктурного анализа. Показана устойчивость комплексных соединений меди(II) в растворе этанола методом кондуктометрии и в смеси вода/этанол (ДМСО) методом оптической спектроскопии, а также комплексных соединений цинка(II) в фосфатном буфере и водном растворе методом оптической спектроскопии.

Влияние исходных солей металлов, лигандов и полученных комплексов на жизнеспособность клеток исследовали *in vitro* на клеточных линиях MCF-7 (клетки аденокарциномы молочной железы), HepG-2 (клетки гепатоцеллюлярной карциномы) и Nek-293 (нераковые эмбриональные клетки почек человека) с помощью окрашивания флуоресцентными красителями Hoechst 33342 и пропидий йодид. Для ряда комплексов Mn(II), Ni(II), Zn(II) и всех комплексов Cu(II) выявлена выраженная цитотоксическая активность в отношении MCF-7 и HepG-2. Наибольшую активность продемонстрировали комплексы Cu(II), IC₅₀ которых лежит в диапазоне 0,9–8,9 мкМ. При этом для ряда комплексов меди(II) индекс селективности по отношению к нераковой клеточной линии Nek-293 оказался в несколько раз больше единицы, что указывает на селективную активность этих соединений и является перспективным для дальнейших исследований.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-73-10207).

ПРИМЕНЕНИЕ СВЕТОТРАНСФОРМИРУЮЩИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СОЕДИНЕНИЙ ЛАНТАНОИДОВ В ФОТОВОЛЬТАИКЕ

М.Е. Соколов, А.А. Николаев, А.С. Пелипенко, Х.Г. Туришев
Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия
sokolovme@mail.ru

Солнечные батареи (СБ) являются основным источником энергии для разнообразных мобильных и автоматизированных систем и комплексов, требующих постоянного автономного электропитания. Развитие функциональных возможностей подобных устройств в настоящее время ограничивается выходной мощностью солнечных панелей, которая с рядом ограничений может регулироваться ее площадью. Однако ее увеличение во многих случаях приводит к уменьшению полезной нагрузки эксплуатируемых аппаратов, а в случае космических аппаратов на стоимость и возможность вывода их на орбиту. В связи с этим в настоящее время активно ведутся исследования по повышению эффективности фотопреобразования используемых полупроводниковых солнечных элементов (СЭ).

Современные СЭ используют для генерации электрической энергии в узкий диапазон электромагнитного излучения (от 400 до 600 нм), составляющий около 30% всего оптического спектрального диапазона. Использование энергии УФ- и ИК-областей ограничивается спектральным несоответствием полупроводников. При условии невозможности дальнейшего увеличения ширины запрещенной зоны полупроводника, расширение рабочего спектрального диапазона СЭ возможно путем использования в структуре СБ светотрансформирующих материалов. Они должны обеспечивать эффективное поглощение энергии неиспользуемого СЭ электромагнитного излучения и переизлучать ее по механизмам восходящего (upper-conversion), нисходящего (down-conversion) или понижающего (down-shifting) светопреобразования, в рабочий спектральный диапазон СЭ. При этом предполагается, что с передней стороны СЭ располагается некий конверсионный или светопреобразующий элемент. Независимо от механизма светотрансформации удобной основой для подобных материалов являются соединения некоторых ионов лантаноидов.

В настоящей работе нами было изучено влияние ионов тербия(III) и европия(III), введенных в структурные элементы (клеевая основа и защитное стекло) СБ на основные электрофизические характеристики (ток короткого замыкания, напряжение холостого хода и мощность) СЭ. Обнаружено, что использование высокоэффективных люминофоров на основе комплексных соединений тербия(III) и европия(III) в ряде случаев приводит к увеличению эффективности фотопреобразования СЭ за счет понижающей светотрансформации. Однако данный эффект нивелируется при их использовании в структуре СБ под ее защитным стеклом. Непосредственная модификация защитного стекла данными ионами лантаноидов обеспечивает повышение эффективности фотопреобразования СЭ, что делает подобные люминесцентные стекла перспективными для использования в составе СЭ с целью повышения эффективности их фотопреобразования.

Работа выполнена в рамках проекта государственного задания № FZEN-2020-0022 при финансовой поддержке Минобрнауки России.

1. Panyushkin V.T., Nikolaev A.A., Sklyarov D.S. et al. Light conversion properties of thin films based on terbium(III) 2-phenyloxybenzoate // Journal of Applied Spectroscopy. 2019., V. 86., № 5., P. 908–911., DOI: 10.1007/s10812-019-00914-1.

ИССЛЕДОВАНИЕ ГРАН- $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NO}_2)_3]$ И ЕГО ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ В КАЧЕСТВЕ ПРЕДШЕСТВЕННИКА ДЛЯ ГЕТЕРОГЕННОГО КАТАЛИЗА

П.А. Топчийн, Д.Б. Васильченко

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

Институт катализа им. Г.К. Борескова, г. Новосибирск, Россия

topchiyan@niic.nsc.ru

Платиновые металлы (ПМ) благодаря целому ряду уникальных свойств нашли широкое применение в различных областях нашей жизни. Одним из основных направлений потребления ПМ являются различные гетеро- и гомогенные каталитические процессы. Однако, ограниченная распространенность этих металлов вместе с крайне высокой стоимостью способствуют необходимости разработки методов, обеспечивающих максимально высокую эффективность получаемых катализаторов при минимальном потреблении ПМ.

Для достижения одновременно высокой эффективности каталитической системы при низком содержании ПМ необходимо тщательное планирование, начиная от применяемых предшественников. Однако, для иридия, на данный момент, не существует производимых в промышленном масштабе предшественников, за исключением галогенсодержащих соединений. В тоже время, галогенид-ионы могут негативно влиять на свойства получаемых материалов в виду сложности их полного удаления с поверхности катализаторов.

В качестве альтернативного предшественника мы рассматриваем акванитрокомплексы иридия(III), в частности *гран*- $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NO}_2)_3]$. Данные соединения обладают рядом свойств, положительно выделяющих их на фоне как галогенсодержащих соединений, так и гомолептических нитрокомплексов иридия, из которых они могут быть легко получены гидротермальной обработкой. Среди этих свойств термическая лабильность лигандов, чрезвычайно высокая растворимость в воде и органических растворителях, возможность к электростатической сорбции в виду депротонирования аквалигандов.

В рамках данной работы продолжено исследование спектральными методами нитроаквакомплексов $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_{6-n}(\text{NO}_2)_n]^{3-n}$, образующихся из солей гексанитроиридат-аниона в гидротермальных условиях. Практическое приложение данных систем продемонстрировано на примере использования *гран*- $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NO}_2)_3]$ в качестве предшественника для приготовления новой фотокаталитической системы $\text{Ir}/g\text{-C}_3\text{N}_4$ окисления воды под действием видимого света. Кроме того, в работе представлен синтез новых смешаннолигандных комплексов иридия(III), образующихся из нитроаквакомплексов благодаря повышенной лабильности аквалигандов.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант РНФ 21-13-00314).

ОСОБЕННОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ АНТИОКСИДАНТНОЙ АКТИВНОСТИ С ПОМОЩЬЮ МЕТОДА FRAP

Н.С. Цветов¹, О.И. Паукинта²

¹*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья
им. И.В. Тананаева КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия*

²*Геологический институт КНЦ РАН г. Апатиты, Россия
tsvet.nik@mail.ru*

Одним из распространенных методов определения антиоксидантной активности растительных экстрактов является метод FRAP (Ferric Reducing Antioxidant Power). Он был применен для характеристики экстрактов в работе R. Pulido и соавторов в 2000 году [1]. Метод основан на работах I. Benzie и J. Strain 1996 года [2]. В основе метода лежит реакция образования окрашенного комплекса железа и 2,4,6-три-(2-пиридил)-s-тирозина (TPTZ), предложенная в 1959 году P. Collins и соавторами [4] и детально исследованная W. Caraway в 1963 году [3]. Классическая методика заключается в смешивании ацетатного буфера (pH 3,6), 10 мМ раствора хлорида железа(III) и 20 мМ TPTZ в 40 мМ соляной кислоте в объемном соотношении 10:1:1, смешении полученного реакционного раствора с аликвотой анализируемого образца экстракта в соотношении 9:1 по объему и измерении оптической плотности при 593 нм через 4 или 30 минут.

Несмотря на достаточно большую историю и широкое применение, кинетический аспект реакции, лежащей в основе данного метода, исследован недостаточно. Считается, что реакция при комнатной температуре выходит на равновесие через 30 минут, и этого времени достаточно для оценки параметров экстрактов. Однако нами было обнаружено, что скорость реакции слишком низкая, что не позволяет достичь равновесия в течение этого времени. В то же время, стабильность анализируемой смеси – одно из условий правильности проведения спектрофотометрических измерений, которое нарушается в классическом исполнении метода FRAP. Таким образом, нами показана необходимость детального пересмотра метода FRAP.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ 22-26-20114.

1. Pulido R., Bravo L., Saura-Calixto F. Antioxidant activity of dietary polyphenols as determined by a modified ferric reducing/antioxidant power assay // J. Agric. Food Chem. 2000., V. 48., № 8., P. 3396–3402.
2. Benzie I.F.F., Strain J.J. The Ferric Reducing Ability of Plasma (FRAP) as a measure of “antioxidant power”: The FRAP Assay // Anal. Biochem. 1996., V. 239., № 1., P. 70–76.
3. Caraway W.T. Macro and micro methods for the determination of serum iron and iron-binding capacity // Clin. Chem. 1963., V. 9., № 2., P. 188–199.
4. Collins P.F., Diehl H., Smith G.F. 2,4,6-Tripyridyl-s-triazine as a reagent for iron determination of iron in limestone, silicates, and refractories // Anal. Chem. 1959., V. 31., № 11., P. 1862–1867.

АНТИБАКТЕРИАЛЬНАЯ АКТИВНОСТЬ КАРБОКСИЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ СЕРЕБРА

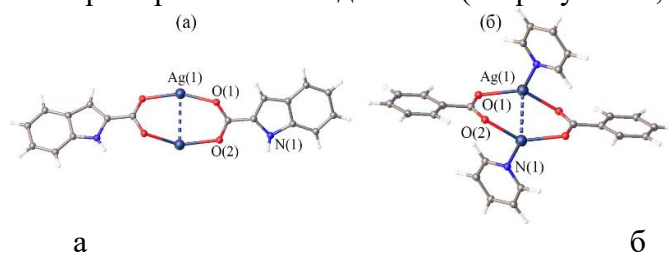
Д.Е. Баравиков^{1,2}, И.А. Луценко¹, И.Л. Еременко¹

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

²Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, г. Москва, Россия
dbbaravikov@gmail.com

Создание новых более активных, менее токсичных (селективных) лекарственных средств мультитаргетной направленности является одной из значимых задач химии, биологии и медицины. В этом аспекте использование координационных соединений может стать альтернативным способом решения данной проблемы [1, 2]. Как известно, комплексы металлов (Fe, Pt, Co, Zn, Cu, Au и др.) являются эффективными препаратами для лечения различных заболеваний как вызванных внутренними патологическими процессами организма (рак, анемии), так и обусловленные внешними воздействиями (например, туберкулез, бактериальные инфекции).

Одним из таких металлов является серебро, которое обладает широким спектром антибактериальной активности, но в индивидуальном состоянии токсичен для живых клеток. В то время как координационно связанное серебро обладает заметно меньшей токсичностью. Нами были синтезированы новые карбоксилатные комплексы серебра с индолкарбоновой (Hind)[Ag(ind)]₂ (**1**, см. рисунок 1а), 2-фуранкарбоновой (Hfur)[Ag(fur)]₂ (**2**), бензойной (Hbenz) кислотами и пиридином (py) [Ag(benz)(py)]₂ (**3**, см. рисунок 1б) и [Ag(ind)(NH₃)]₂ (**4**). Строение выделенных соединений охарактеризовано методом РСА (см. рисунок 1а, б).



Молекулярные структуры соединений **1** и **3** (пунктирами показаны аргентофильные взаимодействия)

Результаты биологической активности *in vitro* в отношении непатогенного (модельного для палочки Коха) штамма *Mycolicibacterium smegmatis*, вирулентного *Mycobacterium tuberculosis* (H37Rv), а также целого ряда Г(+) и Г(-) бактерий продемонстрировали во всех случаях высокую эффективность по подавлению их жизнеспособности.

Работа выполнена при финансовой поддержке - РФФ 20-13-00061.

1. Lutsenko I.A., Baravikov D.E., Koshenskova et. al. What are the prospects for using complexes of copper(II) and zinc(II) to suppress the vital activity of *Mycolicibacterium smegmatis*? // RSC Advances. 2022. V. 12., P. 5173–5183.

2. Lutsenko I.A., Yambulatov D.S., Kiskin M.A. et. al. Improved in vitro antimycobacterial activity of trinuclear complexes cobalt(II,III) and iron(III) with 2-furoic acid against *Mycolicibacterium smegmatis* // Chem. Select. 2020., V. 5., P. 11837–11842.

3. Луценко И.А., Баравиков Д.Е., Кискин М.А. и др. Биоизостерные модификации Cu²⁺ и Zn²⁺ с анионами пироглизиновой кислоты и N-донорами: синтез, строение, термические свойства и биологическая активность // Коорд. химия. 2020., Т. 46., № 6., С. 366–375.

КОМПЛЕКСЫ Cu(II) НА ОСНОВЕ БИС-ГЕТАРИЛГИДРАЗОНОВ ДИАЦЕТИЛПИРИДИНА: СТРОЕНИЕ И ЦИТОТОКСИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ

А.А. Капустина¹, Ю.П. Туполова¹, Л.Д. Попов¹, К.Б. Гишко¹, К.Д. Ломшакова¹,
И.Н. Щербаков¹, В.Г. Власенко², Е.В. Лидер³, В.А. Лазаренко⁴, В.А. Четверикова¹

¹Южный федеральный университет, г. Ростов-на-Дону, Россия

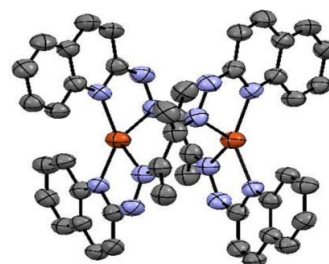
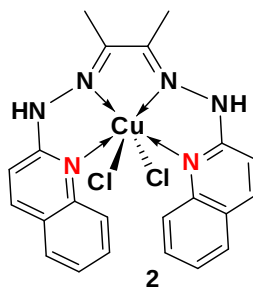
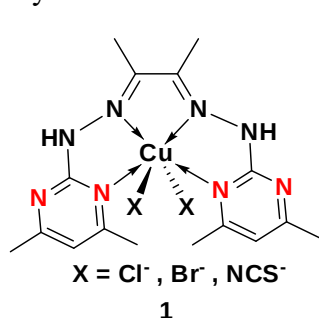
²НИИ физики Южного федерального университета, г. Ростов-на-Дону, Россия

³Новосибирский государственный университет, г. Новосибирск, Россия

⁴Национальный исследовательский центр Курчатовский институт, г. Москва, Россия
kapustina_annia@mail.ru

Одной из основных задач в области современной координационной химии является установление взаимосвязи между структурными особенностями и противоопухолевой активностью комплексных соединений, а также изучение механизмов их воздействия на раковые клетки в живых организмах. Проводятся систематические исследования электронных и геометрических факторов, влияющих на цитотоксические свойства металлохелатов. Настоящая работа посвящена изучению строения и противоопухолевой активности на клетки карциномы гортани (Нер-2) и печени (НерG2) комплексов Cu(II) на основе бис-пиримидил- (H_2L^1) и бис-хинолилгидразонов (H_2L^2) диацетила.

На основе бис-гетарилгидразонов были получены комплексные соединения общей формулой $[Cu(H_2L^1)X_2]$ ($X = Cl^-, Br^-, NCS^-$) (1), $[Cu(H_2L^2)Cl_2]$ (2) и $[Cu_2(HL^2)](ClO_4)_2$ (3). Строение металлохелатов 3 доказано методом РСА. Структура соединения 3 показана на рисунке.



Строение комплекса
 $[Cu_2(HL^2)](ClO_4)_2$ (3)

Результаты исследований соединений показали, что комплексы 1 и 2 имеют мономерное строение. В координации к иону меди участвуют атомы азота азометинового и гетероциклического фрагментов. Бис-гетарилгидразоны в комплексообразовании участвуют в четырёхдентатной молекулярной форме. Соединение 3 представляет собой биядерный комплекс катионного типа состава 2:2 (металл:лиганд) с внешнесферными перхлорат-ионами. Каждая из молекул бис-хинолилгидразона координируется одной частью гидразонового фрагмента через азометиновые и хинолиновые атомы азота к одному иону меди, а другой частью ко второму. Таким образом, оба координационных узла имеют одинаковое строение, представляющее собой искажённую треугольную пирамиду.

Цитологическое исследование соединений в растворе ДМСО на линии клеток Нер-2 и НерG2 показало, что бис-гетарилгидразоны являются неактивными. Противоопухолевые свойства, сравнимые с цисплатином и карбоплатином, проявляют комплексы Cu(II) на основе бис-хинолилгидразона 2 и 3.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 22-23-01161.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГАЛОГЕНИД-ИОНОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИНДИКАТОРНЫХ БУМАГ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ МЕТАЛЛОПОЛИМЕРНЫМИ НАНОКОМПОЗИТАМИ СЕРЕБРА

Т.С. Колесникова¹, И.Е. Уфлянд¹, М.О. Горбунова^{1,2}

¹Южный федеральный университет, г. Ростов-на-Дону, Россия

*²Ростовский государственный медицинский университет, г. Ростов-на-Дону, Россия
shkip90@yandex.ru*

Содержание хлоридов в природной и водопроводной воде входит в перечень обязательных нормируемых показателей качества вод и регламентируется предельно допустимыми концентрациями (ПДК), которые установлены для объектов рыбохозяйственного (300 мг/л), хозяйственно-питьевого и культурно-бытового назначения (350 мг/л). Это обусловлено тем, что при повышении концентрации хлоридов ухудшаются вкусовые качества воды и она становится непригодной для питьевого водоснабжения и использования для технических и хозяйственных целей. Учитывая, что в ходе ежегодных мониторинговых исследований анализу подвергается достаточно большое количество проб, необходимость поиска новых экономичных методов становится очевидной. В качестве интенсивно исследуемых спектрофотометрических реагентов особый интерес представляют наночастицы серебра, характеризующиеся поверхностным плазмонным резонансом (ППР), который обуславливает возможность использования наночастиц для спектрофотометрического и визуально-колориметрического определения различных аналитов [1].

Целью данной работы являлось создание новых индикаторных бумаг, модифицированных металлополимерными наноконкомпозитами серебра и оценка перспектив их использования в анализе галогенидов-ионов.

Металлополимерные наноконкомпозиты синтезированы термоллизом ненасыщенных карбоксилатов серебра в инертной атмосфере и охарактеризованы методами элементного анализа, ИК-спектроскопии, РФА, СЭМ и ПЭМ. Металлополимерные наноконкомпозиты имеют структуру «ядро-оболочка», в которой металлическое ядро окружено бескислородной полимерной оболочкой [2]. Для получения индикаторных бумаг, характеризующихся однородностью нанесения металлополимерных наноконкомпозитов, выбрано несколько типов бумаг: Whatman Grade 1, Whatman Grade 113, фильтр «белая лента» и Filtrak. Установлено, что индикаторные бумаги, модифицированные металлополимерными наноконкомпозитами серебра, характеризуются наличием интенсивной полосы ППР в спектрах диффузного отражения, амплитуда которой линейно связана с содержанием в образцах металлополимерных наноконкомпозитов серебра.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, грант № 22-13-00260.

1. Апяри В.В., Фурлетов А.А., Гаршев А.В., Волков П.А., Горбунова М.О., Шевченко А.В. Получение реактивных индикаторных бумаг с треугольными нанопластинками серебра для целей химического анализа // Вестник Московского университета. Серия 2: Химия. 2017., Т. 58., № 4., С. 170–177.

2. Dzhardimalieva G.I., Uflyand I.E. Conjugated thermolysis of metal-containing monomers: toward core-shell nanostructured advanced materials // J. Inorg. Organomet. Polym. Mater. 2020., V. 30., № 1., P. 88–110.

ПРОТИВОТУБЕРКУЛЕЗНАЯ И ПРОТИВОРАКОВАЯ АКТИВНОСТЬ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ Cu(II)

К.А. Кошенкова¹, И.А. Луценко¹, П.В. Примаков², О.Б. Беккер³, М.А. Кискин¹,
И.Л. Еременко¹

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

²Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН,
г. Москва, Россия

³Институт общей генетики им. Н.И. Вавилова РАН, г. Москва, Россия
ksenia-18.11.99@mail.ru

Сегодня проблема туберкулеза остается второй после ВИЧ среди инфекционных заболеваний. Считалось, что заболеваемость им уменьшается, однако из-за появления во всем мире штамма *Mycobacterium tuberculosis* с множественной лекарственной устойчивостью, туберкулез остается одной из десяти ведущих причин смерти во всем мире. Одним из путей решения проблемы резистентности *M. Tuberculosis* является создание биологически активных молекул с новым механизмом действия. Возможно, такими соединениями могут стать комплексы на основе биогенных (жизненно необходимых) металлов (Cu, Zn, Co, Fe, Mg и др.).

Комплексообразователем была выбрана Cu^{II} , которая выступает незаменимым микроэлементом, большая часть меди в организме в физиологических условиях является функциональной, поскольку ее атомы участвуют в качестве кофактора различных окислительно-восстановительных ферментов. Пироглициловая (2-фуранкарбоновая) кислота использовалась в качестве основного органического каркаса, фурановое ядро которой является основой ряда антибактериальных препаратов, таких как фуразолидон, фурадонин, хинифурил и др. В частности, производные 2-фуранкарбоновой кислоты являются ингибиторами фермента изоцитрат-лиазы, чем возможно, и объясняется механизм их противотуберкулезной активности.

Были получены моноядерные комплексы состава $[\text{Cu}(\text{fur})_2\text{L}(\text{H}_2\text{O})_x]$ и $[\text{Cu}(\text{fur})_2\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})]$ (L = py (1), 2,2'-bpy (2), 1,10-phen (3), neocup(4); x = 0, 1); и биядерные $[\text{Cu}_2(\text{fur})_4\text{L}_2]$ (L = 1,7-phen (5), py (6), MeCN (7), 5NO₂phen (8)) [1].

Все комплексы были протестированы на противотуберкулезную активность *in vitro* в отношении непатогенного штамма *M. Smegmatis* (является модельным для вирулентного туберкулеза). Соединения **2–4 и 8** (МИК < 50 мкг/диск) с производными 1,10-фенантролина и 2,2'-бипиридина проявляют высокую биологическую активность, сравнимую или превышающую активность противотуберкулезных препаратов первого ряда рифампицина и изониазида. Кроме того, была выявлена зависимость «структура-активность»: ключевую роль играет бидентантно связанный с комплексоном N,N' –донорный лиганд; незамещенные лиганды проявляют более высокую активность, чем замещенные.

Для **3**, как для наиболее перспективного, была определена противотуберкулезная активность на патогенном штамме H37Rv – 1,48-4,44 мкг/мл и противоопухолевая активность в отношении клеточного штамма рака яичников SKOV3 (IC₅₀ = 3,3 μмоль/л) в 2 раза выше, чем у препарата сравнения цисплатина (IC₅₀ = 6,6 μмоль/л).

Работа выполнена при финансовой поддержке – РФФ 20-13-00061.

1. Lutsenko I.A., Baravikov D.E., Koshenskova K.A. et. al. What are the prospects for using complexes of copper(II) and zinc(II) to suppress the vital activity of *Mycobacterium smegmatis*? // RSC Advances. 2022., V. 12., P. 5173–5183.

КОМПЛЕКСЫ Sn(IV) НА ОСНОВЕ ЛОЗАРТАНА СИНТЕЗ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ

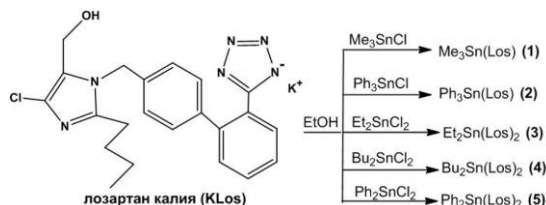
Т.А. Антоненко, Ю.А. Грачева, Д.Б. Шпаковский, Е.Р. Милаева

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, г. Москва, Россия
taisiya.antonenko@mail.ru

Оловоорганические соединения – перспективные кандидаты для создания противоопухолевых препаратов. Известно, что комплексы олова с координационным числом > 4 обладают широким спектром биологической активности, включающим фунгицидную, антибактериальную, нематодную, инсектицидную, гербицидную, противовоспалительную и противоопухолевую активности [1].

Лозартан, низкомолекулярный антагонист рецептора ангиотензина II типа, используемый для лечения гипертонии, снижает экспрессию трансформирующего фактора роста (TGF- β) и фиброз миокарда у мышей с гипертрофической кардиомиопатией. Комплекс меди с лозартаном способен снижать клеточную пролиферацию [2].

В настоящей работе получена и охарактеризована серия комплексов Sn(IV) с лозартаном **1–5** (см. схему). Исследована цитотоксичность комплексов **1–5** по отношению к клеточным линиям рака толстой кишки SW-480 и HCT-116, рака молочной железы MCF-7, рака легкого A-549 и диплоидной клеточной линии фибробластов человека WI-38 в сравнении с цисплатином (см. таблицу).



Таблица

Значения IC_{50} для комплексов **1–5** в отношении различных клеточных линий

Соединение	IC_{50} , μM				
	SW-480	HCT-116	MCF-7	A-549	WI-38
1	$2,1 \pm 0,4$	7 ± 2	11 ± 2	$4,2 \pm 0,5$	10 ± 3
2	$< 0,1$	$< 0,1$	$< 0,1$	$< 0,1$	$< 0,1$
3	-	$68,7 \pm 5$	> 100	> 100	$58,3 \pm 6$
4	$0,001 \pm 0,0002$	$1,3 \pm 0,6$	$2,4 \pm 1$	$2 \pm 0,3$	$2,5 \pm 0,3$
5	$0,3 \pm 0,2$	$2,8 \pm 0,4$	13 ± 6	$4,2 \pm 0,4$	$3,1 \pm 0,4$
цисплатин	6 ± 1	$9,04 \pm 0,7$	7 ± 2	$4,1 \pm 0,7$	$4,8 \pm 0,5$

Установлено, что соединение **2** проявляет активность в наномолярном диапазоне концентраций. Кроме того, наблюдается выраженная селективность цитотоксического действия соединений **4** и **5** на линии SW-480 по сравнению с нормальными клетками WI-38, что открывает возможности дальнейшего исследования данных комплексов как потенциальных противоопухолевых агентов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 20-03-00471 и стипендии Президента РФ аспирантам и молодым ученым № СП-1641.2021.4.

1. Antonenko T.A. et. al. Cytotoxic activity of organotin compounds containing non-steroidal anti-inflammatory drugs // Journal of Organometallic Chemistry. 2022. V. 960., № 122191., P. 1-10.
2. Etcheverry S.B. et.al. Losartan and its interaction with copper(II): Biological effects // Bioorganic & Medicinal Chemistry. 2007., V. 15., P. 6418–6424.

КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ТОРИЯ ПОЛИМЕРНЫМ СОРБЕНТОМ НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРА МАЛЕИНОВОГО АНГИДРИДА С МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ

Ф.Н. Бахманова, С.Р. Гаджиева, Ф.К. Халилова, Ф.М. Чырагов
Бакинский государственный университет, г. Баку, Азербайджан
fidan_chem@rambler.ru

В последнее время представляют большой интерес комбинированные методы, сочетающие в одном приеме тестирование на присутствие тория(IV) по образованию окрашенных соединений и их концентрирование на различных сорбентах. С этой целью широко применяют сорбционно-фотометрические методы, особенно с использованием полимерных хелатных сорбентов. Концентрация тория(IV) рассчитана с использованием градуировочного графика, полученные результаты обработаны статистически.

В настоящей работе обсуждаются результаты исследования по извлечению и концентрированию микроколичеств тория(IV) полимерным хелатообразующим сорбентом с фрагментами сульфадимезина. Использовали реактивы квалификации х.ч. или ч.д.а. Растворы металла готовили растворением точной навески его соли в дистиллированной воде. Рабочие растворы получали разбавлением исходного. Необходимые значения pH поддерживали растворами HCl, NaOH и аммиачно-ацетатными буферными растворами. Ионную силу создавали рассчитанными количествами KCl. В работе применен новый полимерный хелатообразующий сорбент на основе сополимера малеинового ангидрида с метакриловой кислотой. Кислотность раствора контролировали стеклянным электродом на pH-метре PHS-25. Оптическую плотность измеряли на фотоколориметре КФК 2 ($l = 1$ см).

Изучена зависимость сорбционной емкости от кислотности раствора. Сорбцию металлов выполняли из объема 20 мл раствора. При pH 4 степень сорбции проходит через максимум. С увеличением концентрации металлов в растворе увеличивается количество поглощенного металла, а при концентрации равной $6 \cdot 10^{-3}$ моль/л становится максимально: (CE = 696 мг/г).

Из литературных данных известно, что ионная сила раствора существенно влияет на гибкость твердофазной матрицы и состояние функциональных групп аналитического реагента. Поэтому исследована зависимость сорбции от ионной силы в диапазоне 0,1–1,2 М. Отмечено отрицательное влияние увеличения ионной силы раствора на свойства сорбента, что объясняется экранированием координационно-активных групп ионами электролита. Все дальнейшие опыты проводили в растворах с ионной силой 1,0. Сорбционное равновесие достигается в течение 3-х часового контакта раствора с сорбентом.

Изучено влияние разных минеральных кислот (HClO₄, H₂SO₄, HNO₃, HCl) с одинаковыми концентрациями на десорбцию тория(IV) из сорбента. Эксперимент показал, что максимальная десорбция тория(IV) происходит в соляной кислоте. Разработанная методика применена для извлечения тория(IV) из природных и промышленных объектов.

РАЗНОЛИГАНДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ НЕКОТОРЫХ МЕТАЛЛОВ С 2,2',3,4-ТЕТРАГИДРОКСИ-3'-СУЛЬФО-5'-НИТРОАЗОБЕНЗОЛОМ И ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ

Х.Д. Нагиев, У.А. Гюллярли, Р.А. Абдуллаев, Г.Р. Мугалова
Бакинский государственный университет, г. Баку, Азербайджан
xalil-71@mail.ru

Спектрофотометрическим методом исследовано комплексообразование некоторых металлов с азосоединением на основе пирогаллола – 2,2',3,4-тетрагидрокси-3'-сульфо-5'-нитроазобензолом (R) в присутствии и в отсутствии поверхностно-активных веществ (ПАВ) – хлорида цетилпиридиния (ЦПCl), бромид цетилпиридиния (ЦПBr), бромид цетилтриметиламмония (ЦТМАBr), декаметоксин [дихлорида 1,10-декаметилен-бис(N,N-диметилментоксикарбонилметил)аммония] (Дек) и Тритон X-114. Установлено, что Ga(III), In(III), Sn(II), Mo(VI) и W(VI) в кислой среде при pH 0-6,0 образуют окрашенные комплексные соединения с реагентом. В присутствии ПАВ образуются разнолигандные комплексы Ga(III)-R-ЦПBr, Ga(III)-R-Тритон X-114, In(III)-R-Тритон X-114, Sn(IV)-R-ЦПBr, Mo(VI)-R-ЦПBr, Mo(VI)-R-ЦПCl, Mo(VI)-R-ЦТМАBr, Mo(VI)-R-Дек, W(VI)-R-ЦПBr, W(VI)-R-ЦПCl, W(VI)-R-ЦТМАBr и W(VI)-R-Дек, с образованием которых наблюдаются батохромные сдвиги в спектрах поглощения по сравнению с спектрами соответствующих однороднолигандных комплексов и максимальный выход комплексов сдвигается в более кислую среду.

Для выбора оптимальных условий изучено влияние концентрации реагирующих компонентов, температуры и времени на образование однороднолигандных и разнолигандных комплексов. Установлено, что все комплексы образуются сразу после смешивания растворов компонентов и отличаются устойчивостью. Так, если однороднолигандные комплексы устойчивы в течение 2 ч и при нагревании до 60 °C, то разнолигандные комплексы более суток и при нагревании до 80 °C. Соотношение компонентов в составе образующихся окрашенных комплексов определены методами Асмуса, сдвига равновесия, относительного выхода Старика-Барбанеля и изомольярных серий. Результаты всех методов показали, что соотношения Me:R в составе однороднолигандных комплексов – 1:2, а в составе разнолигандных комплексов Me:R:ПАВ – 1:2:2 (в случае Ga(III)-R-Тритон X-114 и In(III)-R-Тритон X-114 – 1:2:1). Методом Астахова определено число протонов, вытесняющихся при комплексообразовании, и подтверждено указанное соотношение компонентов в комплексах. Определены константы устойчивости комплексов по методу кривых пересечения и найдено, что в присутствии ПАВ примерно 6-14 порядков увеличивается константа устойчивости комплексов. Методом кондуктометрического титрования определена удельная электропроводность комплексов и установлено, что с увеличением константы устойчивости уменьшается их удельная электропроводность.

Вычислены молярные коэффициенты светопоглощения однороднолигандных и разнолигандных комплексов при $\lambda_{\max}$, установлены линейности градуировочных графиков и составлены их математические уравнения. Установлено, что с образованием разнолигандных комплексов значительно увеличивается молярный коэффициент светопоглощения и понижается нижний предел обнаружения. Изучение влияния сопутствующих ионов на определение ионов Ga(III), In(III), Sn(II), Mo(VI) и W(VI) показало, что в присутствии ПАВ значительно увеличивается избирательность реакции. Разработанные методики апробированы при анализе вулканических горных породах, питьевой воде, почве и стандартных образцов на различной основе.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ БИОМАРКЕРОВ ДЛЯ ОЦЕНКИ ЗАГРЯЗНЕННОСТИ АТМОСФЕРНОЙ СРЕДЫ

А.В. Вивчарь-Панюшкина

*Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия
avpanyushkina@yandex.ru*

Объектом исследования явились отобранные в августе 2021 года слоевища эпифитных лишайников, используемые в качестве биоиндикатора атмосферной среды, произрастающие в буково-пихтовых лесах на различном удалении от линейного источника загрязнения - автомобильной трассы Даховская - плато Лаго-Наки 79К-VI (23 км и 25 км). Образцы отобранные в ООПТ «Азишская пещера» использовались в качестве фоновых. Количественный элементный анализ на содержание свинца (Pb), кадмия (Cd), меди (Cu) и цинка (Zn) осуществлялся с помощью атомно-абсорбционного анализа на спектрометре АА-6800 (Shimadzu, Япония).

Закономерного увеличения концентрации тяжелых металлов: свинца, кадмия, меди и цинка от линейного объекта к зоне ООПТ со значениями фонового уровня, не наблюдается. Возможно это связано с избирательностью взаимодействия указанных тяжелых металлов с органическими веществами биомаркеров. Не исключается также воздействие рельефа местности и движущихся воздушных масс, поверхностных и подпочвенных вод.

Наиболее загрязненной является зона на расстоянии 300 м от линейного объекта – автомобильной трассы 79К-VI (23 км и 25 км).

Среди исследованных тяжелых металлов, самое высокое содержание выявлено концентрации цинка, наименьшее - кадмия.

Концентрация цинка, превышающая ПДК в 3 раза, причем даже в зоне ООПТ (превышает ПДК в 2 раза), что очевидно связано с избирательной способностью исследованных видов эпифитов, накапливающих в своих слоевищах этот элемент. Как считают авторы [1], это связано с поглощением лишайниками веществ, в первую очередь, из воздуха и атмосферных осадков. Активное поступление цинка обусловлено также его подвижностью.

Поскольку повышенное содержание цинка превращает его в загрязнитель, который будет оказывать негативное влияние на физиологические процессы живых организмов, то необходим дальнейший экологический мониторинг исследуемого района с целью оценки возможных рисков.

1. Сионова Н.А. Оценка экологического состояния атмосферной среды города Краснодара с помощью методов лишеноиндикации: монография. Краснодар: КубГАУ, 2008., 114 с.

ПРИМЕНЕНИЕ КОМПОЗИТОВ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ КАРКАСНЫХ СТРУКТУР В ТВЕРДОФАЗНОЙ ЭКСТРАКЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛЮТАНТОВ

М.О. Горбунова^{1,2}, И.Е. Уфлянд¹, В.А. Жинжило¹

¹Южный федеральный университет, г. Ростов-на-Дону, Россия

²Ростовский государственный медицинский университет, г. Ростов-на-Дону, Россия
mg700@mail.ru

Для расширения практического применения металлоорганических каркасных структур перспективным подходом является создание их композитов с другими материалами, в частности оксидом графена, что позволяет получать полифункциональные материалы с улучшенными технологическими свойствами. Поскольку условия синтеза композитов могут значительно влиять на природу взаимодействия между металлоорганическими каркасными структурами и оксидом графена, а следовательно, на свойства композита, были разработаны различные стратегии синтеза подобных материалов [1]. Процедура синтеза *in situ* представляет собой приготовление металлоорганических каркасных структур в присутствии оксида графена. Несомненным преимуществом синтеза композитов металлоорганических каркасных структур и оксида графена в соответствии с этой стратегией является их простое и быстрое получение.

В настоящей работе разработан метод получения *in situ* композиционного материала, содержащего оксид графена с медьсодержащей металлоорганической каркасной структурой, путем взаимодействия 1,3,5-бензолтрикарбоновой кислоты, оксида графена и сульфата меди. Полученные материалы исследованы методами рентгеновской дифракции, ИК-спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии и рентгеновского энергодисперсионного микроанализа. Композит был использован для извлечения органических красителей (индигокармин, малахитовый зеленый, бриллиантовый зеленый, кристаллический фиолетовый, бенгальский розовый) и проведены исследования зависимости твердофазной экстракции красителей от массы сорбента, начальной концентрации красителя, времени контакта и pH среды.

Композит является эффективным сорбентом для экстракции катионных и нейтральных органических красителей при содержании в нанокompозите оксида графена в количестве 20% от массы рассчитанного тримезината меди за счёт электростатических сил взаимодействия. Для анионных красителей максимальная адсорбция достигается при использовании композита с содержанием 5% оксида графена за счет превалирования физической сорбции. Композит позволяет достичь максимальной сорбции, равной 393 мг/г, что является достаточно высокой величиной для поглощения красителей. Анализ параметров модели изотермы адсорбции Ленгмюра применительно к полученным композитам позволяет сделать вывод о том, что данная модель так же, как и модель Фрейндлиха достаточно хорошо описывает исследуемые процессы, так как коэффициенты корреляции высоки, однако они несколько ниже соответствующих характеристик модели Фрейндлиха.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 22-13-00260.

1. Уфлянд И.Е., Наумкина В.Н., Жинжило В.А. Нанокompозиты оксида графена и металлоорганических каркасных структур (обзор) // Ж. прикладной химии. 2021., Т. 94., № 10., С. 1265–1282.

ИЗУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ Ni(II) С 1-[2-(АЛЛИЛАМИНО)-1-МЕТИЛЭТИЛ]ТИОКАРБАМИДОМ

Т.А. Джавадзаде¹, Ф.М. Чырагов¹, А.Р. Суджаев²

¹*Бакинский государственный университет, г. Баку, Азербайджан*

²*Институт химии присадок, г. Баку, Азербайджан*

tahir.cavadzade1996@mail.ru

Настоящая работа посвящена изучению комплексообразования никеля с 1-(2-амино-1-метил)тиокарбамидом экстракционно-фотометрическим методом. Были изучены разные растворители такие как хлороформ, бензол, четыреххлористый углерод, бутанол на растворимость комплексных соединений. Установлено, что среди изученных растворителей эффективным является изобутанол. Реагент 1-(2-амино-1-метил)тиокарбамид синтезирован по известной методике [1]. Для определения структуры вещества использовали ИК- и ЯМР-спектроскопию.

Экстракционно-фотометрическим методом изучены оптимальные условия комплексообразования никеля(II) с синтезированным реагентом. Для этого были сняты спектры светопоглощения экстрактов комплексов в зависимости от pH в интервале pH 1–10. На основе экспериментальных данных установлено, что оптимальные условия комплексообразования наблюдаются при $\text{pH}_{\text{опт}} = 5$, $\lambda_{\text{max}} = 460$ нм. Изучено влияние третьего компонента и установлено, что в их присутствии образуются разнолигандные комплексы Ni(II)-R-ДФГ, Ni(II)-R-ТФГ. Оптимальные pH экстракции соответственно равны $\text{pH}_{\text{опт}} = 4,0$, $\text{pH}_{\text{опт}} = 3,5$. Максимальная полоса поглощения в разнолигандных комплексах в присутствии ДФГ соответствует $\lambda_{\text{max}} = 475$ нм, в присутствии ТФГ - 483 нм. Подчиняемость закону Бера наблюдается Ni-R 0,5–4,0 мкг/мл, Ni(II)-R-ДФГ 0,1–2,8 мкг/мл, Ni(II)-R-ТФГ 0,1–2,8 мкг/мл. Вычислен молярный коэффициент светопоглощения бинарного и разнолигандных комплексов Ni-R $1,95 \cdot 10^4$, Ni(II)-R-ДФГ $2,35 \cdot 10^4$, Ni(II)-R-ТФГ $2,65 \cdot 10^4$.

Изучено влияние посторонних ионов и маскирующих веществ на комплексообразование никеля с R₁ в присутствии и отсутствии третьих компонентов.

1. Sucayev Ə.R. Aminspirtlər əsasında bəzi tiokarbomid törəmələrinin sintezi və tətbiqi // Journal of Qafqaz University. 2016., V. 4., № 1., P. 92–101.

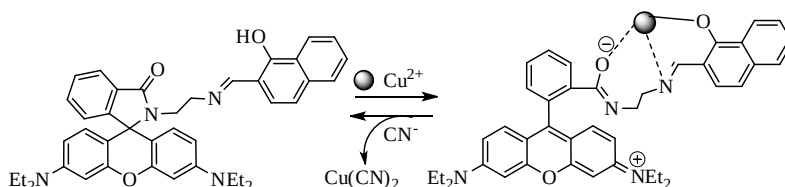
РОДАМИНОВЫЕ ХРОМО-/ФЛУОРОГЕННЫЕ ХЕМОСЕНСОРНЫЕ СИСТЕМЫ ДЛЯ ЭКСПРЕСС-АНАЛИЗА КАТИОНОВ МЕТАЛЛОВ

А.Д. Дубоносов¹, Е.Н. Шепеленко¹, В.А. Подшибякин², В.А. Брень²

¹Южный научный центр РАН, г. Ростов-на-Дону, Россия

²НИИ физической и органической химии Южного федерального университета,
г. Ростов-на-Дону, Россия
aled@mail.ru

Разработка полифункциональных хемосенсоров для мониторинга катионов металлов и анионов представляет собой быстро развивающуюся область органической химии [1, 2]. Нами синтезирована серия производных родамина В, содержащих рецепторные гидроксиминные фрагменты. Соединение на основе 1-гидрокси-2-нафталальдегида в ацетонитриле селективно реагирует на катионы меди(II) с проявлением хромогенного naked-eye эффекта и изменением окраски раствора с бледно-желтой на красно-малиновую ($\lambda_{\text{abs}} = 548$ нм) вследствие катион-индуцированного раскрытия спиролактамного цикла (см. схему). Одновременно наблюдается появление флуоресценции в области 578 нм. Последующее добавление ионов CN^- к образовавшемуся *in situ* комплексу приводит к его селективной анион-индуцированной обратной изомеризации в спироформу с восстановлением исходных спектральных параметров.



Механизм взаимодействия лиганда-хемосенсора с катионами меди(II) и цианид-анионами.

Справа – фотографии тестовой полоски до и после детектирования иона Cu^{2+} в пробе

В этаноле соединения на основе *о*-гидрокси(дигидрокси)нафталальдегидов селективно детектируют катионы Al^{3+} , индуцирующие раскрытие родаминового спироцикла с проявлением контрастного хромогенного naked-eye эффекта с изменением бледно-желтой окраски раствора на малиново-фиолетовую и разгоранием интенсивной флуоресценции ($\lambda_{\text{fl}} = 584$ нм).

Разработана методика получения бумажных тест-полосок, позволяющих распознавать катионы меди(II) и алюминия в присутствии других ионов без использования дополнительного инструментального оборудования.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания в сфере научной деятельности № 0852-2020-0019 и государственного задания Южного научного центра РАН № 122020100282-6.

1. Dongare P.R., Gore A.H. Recent advances in colorimetric and fluorescent chemosensors for ionic species: design, principle and optical signalling mechanism // Chemistry Select. 2021., V. 6., № 23., P. 5657–5669.

2. Nikolaeva O.G., Shepelenko E.N., Tikhomirova K.S., Revinskii Yu.V., Dubonosov A.D., Bren V.A., Minkin V.I. Bifunctional fluorescent and colorimetric «naked eye» aroylhydrazone chemosensors for Hg^{2+} and F-ions detection // Mend. Comm. 2016., V. 26., № 5., P. 402–404.

ОСОБЕННОСТИ ТЕРМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ КОМПЛЕКСОВ КОБАЛЬТА(II) – $[\text{Co}(\text{solv})_m][\text{An}]$ ($\text{An} = [\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$, $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$, $[\text{B}_{20}\text{H}_{18}]^{2-}$); МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА И МОРФОЛОГИЯ ПРОДУКТОВ ОТЖИГА

**И.И. Мышлецов, Г.А. Бузанов, Л.В. Гоева, Н.Н. Ефимов,
Е.А. Малинина, Н.Т. Кузнецов**

*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, г. Москва, Россия
ivan1234567890@gmail.com*

В ходе исследования разработан низкотемпературный метод получения нанокристаллических боридов кобальта (моноборида кобальта(II) и диборида кобальта(II)), основанный на термическом восстановлении координационных соединений кобальта(II) общей формулы $[\text{Co}(\text{DMF})_6][\text{An}]$, где $\text{An} = [\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$, $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ или $[\text{B}_{20}\text{H}_{18}]^{2-}$, а также комплекса $[\text{Co}(\text{N}_2\text{H}_4)_4][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$.

Установлено, что нанокристаллические бориды кобальта(II) формируются на бориднитридных матрицах различной модификации, образующихся *in situ* в ходе термического восстановления комплексов-прекурсоров. Показано, что состав образующихся матриц и формирующихся на них боридов зависит от природы кластерного аниона бора, входящего в состав соединений $[\text{Co}(\text{DMF})_6][\text{An}]$. Оптимальный режим отжига комплексов-прекурсоров 700–900 °С определяли на основании данных термогравиметрического анализа комплексов $[\text{Co}(\text{DMF})_6][\text{An}]$ в аргоне. Значительное снижение температурного интервала получения боридов кобальта (700–900 °С) достигается за счет наличия энергоемких кластерных анионов бора ($\text{An} = [\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$, $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ или $[\text{B}_{20}\text{H}_{18}]^{2-}$) в составе комплексов-прекурсоров.

Чистоту, состав и однородность комплексов-прекурсоров и продуктов термолиза определяли совокупностью методов физико-химического анализа: методами элементного анализа, ИК-спектроскопии, РФА и РСА. Морфологию и средний размер частиц продуктов отжига определяли с помощью электронной просвечивающей микроскопии (ПЭМ).

В продуктах отжига проанализирована зависимость магнитных свойств материалов от состава и структуры комплексов-прекурсоров. Установлено, что полученные материалы могут проявлять диамагнитные, ферромагнитные или ферримагнитные свойства.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (грант № 075-15-2020-779).

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ДЛЯ ОПТИМИЗАЦИИ СПОСОБОВ ПОЛУЧЕНИЯ НОВЫХ ТВЕРДОФАЗНЫХ АНАЛИТИЧЕСКИХ РЕАГЕНТОВ

М.О. Горбунова^{1,2}, И.Е. Уфлянд¹, Г.В. Омельченко²

¹Южный федеральный университет, г. Ростов-на-Дону, Россия

²Ростовский государственный медицинский университет, г. Ростов-на-Дону, Россия
mg700@mail.ru

В последние годы твердофазные аналитические реагенты (ТАР) все более широко используются в контроле производства, мониторинге объектов окружающей среды, биомедицинских исследованиях и т.д. Это объясняется тем, что методики с использованием ТАР позволяют экспрессно получать достоверные результаты с заданной точностью без использования дорогостоящего оборудования.

Нами разработаны способы получения и методики применения в анализе объектов окружающей среды ТАР, в основе работы которых лежат цветные реакции образования комплексных соединений, обесцвечивания красителей и изменения оптических свойств наночастиц [1–3]. В процессе исследований установлено, что чувствительность, воспроизводимость, рабочий диапазон методик и другие характеристики во многом зависят от способа получения ТАР. С использованием методов спектроскопии диффузного отражения и цветометрии для регистрации спектральных характеристик ТАР оптимизированы методики их изготовления: выбраны типы целлюлозных носителей, способы и кратность нанесения реагентов, температурные режимы сушки и т.д. Кроме того, измерения коэффициентов диффузного отражения для разных участков поверхности ТАР в пределах одного образца и для разных образцов в пределах одной партии были использованы для количественной оценки равномерности распределения реагентов по поверхности твердофазных носителей и воспроизводимости нанесения реагента.

На основании изучения спектров диффузного отражения и цветометрических характеристик ТАР и их изменений после взаимодействия с рядом соединений были определены перспективы использования ТАР для целей химического анализа. Разработаны экстракционно-цветометрические методики определения галогенов и их производных, ртути в виде Cu_2HgI_4 , сероводорода и сульфидов в природных водах, пищевых продуктах и фармпрепаратах с использованием в качестве аналитического сигнала координат цвета, функции Кубелки-Мунка или коэффициентов диффузного отражения.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 22-13-00260.

1. Gorbunova M.O., Bayan E.M. A novel paper-based sensor for determination of halogens and halides by dynamic gas extraction // *Talanta*. 2019., V. 199., P. 513–521.

2. Gorbunova M.O., Baulina A.A., Kulyaginova M.S., Apyari V.V., Furletov A.A., Volkov P.A., Bochenkov V.E., Starukhin A.S., Dmitrienko S.G. Dynamic gas extraction of iodine in combination with a silver triangular nanoplate-modified paper strip for colorimetric determination of iodine and of iodine-interacting compounds // *Microchimica Acta*. 2019., V. 186., № 3., P. 188.

3. Апяри В.В., Фурлетов А.А., Гаршев А.В., Волков П.А., Горбунова М.О., Шевченко А.В. Получение реактивных индикаторных бумаг с треугольными нанопластинками серебра для химического анализа // *Вестник Московского университета. Серия 2: Химия*. 2017., Т. 58., № 4., С. 170–177.

ЦИТОТОКСИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕТАЛЛОВ

О.В. Салищева

Кемеровский государственный университет, г. Кемерово, Россия
salishchevaov@mail.ru

Актуальность работ, связанных с синтезом и исследованием координационных соединений металлов, подтверждается проявлением широкого спектра биологического действия комплексов и возможностью их применения в качестве противоопухолевых и антибактериальных агентов. Несмотря на то, что цитотоксичные комплексы платины хорошо известны и обладают необходимым потенциалом для биологии и медицины, активные исследования в этой области продолжаются. Это связано с высокой токсичностью комплексов и для здоровых клеток, и как следствие проявление серьезных побочных эффектов в результате применения лекарственных средств на основе платины. Существенное преимущество платиновых цитостатиков заключается в образовании перекрестных сшивок клеточной ДНК на гуаниновых сайтах, индуцировании активации стресс-киназ, приводящей к увеличенной экспрессии рецепторов смерти на клеточной поверхности и увеличенной транскрипции и трансляции растворимого FAS-лиганда, что приводит к апоптозу [1].

Для создания цитостатических композиций используют цисплатин и производные различных органических соединений. Описана композиция цисплатина с аскорбатфенантролиновым комплексом платины и европия, токсическое действие которой на организм в несколько раз ниже, чем у фенантролина [2]. Повышение липофильности комплексов способствует проникновению его через липидную клеточную мембрану. Это достигается сочетанием в структуре лиганда гидрофобной углеродсодержащей части. Один из способов модификации цисплатина заключается в использовании комплексов Pt(IV), способных к восстановлению в клетке до соединений Pt(II) за счет наличия аксиальных лигандов. Результаты *in vitro* для ряда комплексов с цисплатином, дихлоридом(этан-1,2-диамин) платины(II) или оксалиплатиновым ядром показывают, что добавление к структуре лонидаминовой или бексаротеновой части может придавать активность или селективность комплексам Pt(IV) [3]. Другой способ относится к системам доставки комплексов в клетку, которые включают липофильные носители или поверхностно-активные вещества.

Исследовано влияние устойчивости соединений и длины гидрофобной части аминокислотного радикала на цитостатические свойства биядерных комплексов Pt с аминокислотами. Показано повышение активности с ростом цепи и снижением прочности связей мостиковых лигандов с центральными атомами.

The research was conducted on the premises of the Research Equipment Sharing Center of Kemerovo State University, agreement No. 075-15-2021-694 dated August 5, 2021, between the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (Minobrnauka) and Kemerovo State University (KemSU) (contract identifier RF----2296.61321X0032).

1. Комплексы платины(IV) с повышенной противораковой эффективностью. Патент РФ 2666898, опубл. 13.09.2018., Бюл. № 26.

2. Цитостатическая композиция с антиоксидантной активностью. Патент РФ № 2375056, опубл. 10.12.2009., Бюл. № 34.

3. Okulova Y.N., Zenin I.V., Shutkov I.A. et. al. Antiproliferative activity of Pt(IV) complexes with lonidamine and bexarotene ligands attached via succinate-ethylenediamine linker // *Inorganica Chimica Acta*. 2019., V. 495., P. 119010.

ОСАЖДЕНИЕ ПЛЕНОК СУЛЬФИДА КАДМИЯ ИЗ ТИОСУЛЬФАТНО-ТИОМОЧЕВИННЫХ КОМПЛЕКСОВ

Т.В. Самофалова, В.Н. Семенов

*Воронежский государственный университет, г. Воронеж, Россия
tsamofalova@bk.ru*

Координационные соединения солей кадмия с тиомочевинной и ее производными представляют значительный интерес ввиду возможности их практического использования как прекурсоров при получении пленок сульфидов металлов.

В данной работе представлены результаты исследования пленок сульфида кадмия, осажденных методом пиролиза аэрозоля растворов тиосульфатно-тиомочевинных координационных соединений (ТТКС). Раствор ТТКС распыляли на нагретую до температуры 400 °С кварцевую подложку, на которой происходила термическая деструкция комплекса с образованием сульфида кадмия.

ТТКС кадмия получали при комнатной температуре в водном растворе, содержащем нитрат кадмия (0,5 моль/л), тиомочевину (1 моль/л) и тиосульфат натрия, концентрация которого варьировалась от 1 до 2,5 моль/л. При указанных условиях в растворе происходит образование нейтральных координационных соединений $[Cd(SCN_2H_4)_2(bi-S_2O_3)]$. Методом инфракрасной спектроскопии установлено, что при образовании смешанных ТТКС кадмия осуществляется монодентатная координация тиомочевинны к катиону металла через атом серы, а тиосульфат-ион координируется бидентатно через серу и кислород. Таким образом, при осаждении пленок методом пиролиза аэрозоля формирование фрагментов структуры сульфида происходит во внутренней сфере исходного координационного соединения.

Результаты оптических исследований полученных пленок CdS показали, что соотношение компонентов в распыляемом растворе практически не влияет на значение ширины запрещенной зоны. Для всех исследуемых образцов ширина запрещенной зоны имеет значения $2,4 \pm 0,01$ эВ (см. таблицу), что характерно для вюртцитной модификации сульфида (по данным [1] $E_g = 2,4$ эВ).

Таблица

Оптическая ширина запрещенной зоны (E_g) пленок CdS,
полученных при различных соотношениях компонентов в исходном растворе

Молярное соотношение компонентов $Cd(NO_3)_2 - SCN_2H_4 - Na_2S_2O_3$	E_g , эВ
1 : 2 : 2	2,40
1 : 2 : 3	2,39
1 : 2 : 4	2,41

Результаты рентгенофазового анализа показали, что при термодеструкции тиосульфатно-тиомочевинных комплексов кадмия формируются пленки CdS гексагональной модификации независимо от молярного соотношения исходных компонентов. Ожидаемая фаза оксида кадмия, которая могла бы сформироваться из-за существования в ТТКС связей «кадмий - кислород», в пленках CdS не обнаружена.

1. Бабичев А.П., Бабушкина Н.А., Братковский А.М. Физические величины: Справочник. М., Энергоатомиздат. 1991., 1231 с.

МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ФТОРИДОВ ЛАНТАНОИДОВ ЯНТАРНОЙ КИСЛОТОЙ

Л.А. Марченко¹, Н.Н. Буков², С.Л. Кузнецова², В.Т. Панюшкин²

1. Кубанский государственный технологический университет, г. Краснодар, Россия

2. Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия

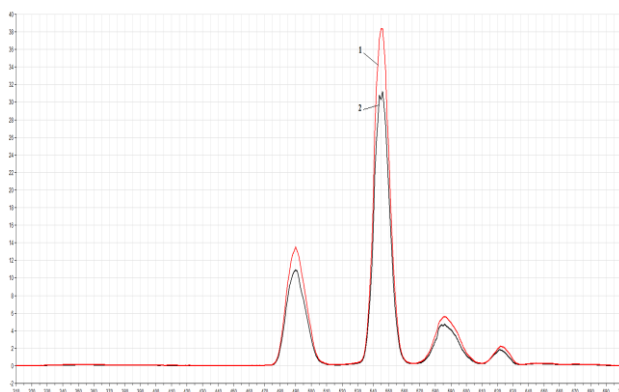
bukov@chem.kubsu.ru

При разработке новых функциональных материалов с заданными свойствами в последнее время широко используется метод модификации поверхности твердых неорганических минералов [1]. При этом метод модификации поверхности ионных соединений заключается в координационном связывании органических лигандов с ионами металлов не по всему объему минерала, а только на поверхности кристалла с образованием тонкой, зачастую молекулярной толщины, пленкой. Привитая поверхностная пленка определяет, в основном, химические свойства полученного материала, а его физические свойства определяются, преимущественно, природой и свойствами подложки. Использование полидентатных лигандов-модификаторов позволяет получать многослойные пришиваемые поверхности, сочетающие различные физические и химические свойства используемых соединений. Как показано в работе [2], подобная модификация может приводить к заметному улучшению люминесцентных свойств фторидов и фосфатов лантаноидов.

Нами реакцией ионного обмена в растворе были получены наночастицы фторидов лантаноидов. Методом *in situ nascendi* проведена модификация поверхности наночастиц фторидов янтарной кислотой.

Методом ИК-микроскопии показано, что молекулы янтарной кислоты образуют связь с ионами металла на поверхности кристаллитов посредством атомов кислорода карбоксильных групп. Предложены возможные структуры привитых слоёв на поверхности фторидов лантаноидов.

Методом люминесцентной спектроскопии на примере фторида тербия (III) показано (см. рисунок), что модификация их поверхности янтарной кислотой приводит к некоторому увеличению интенсивности люминесценции.



Спектр люминесценции модифицированного (1) и немодифицированного фторида тербия (III)

1. Химия привитых поверхностных соединений / под ред. Г. В. Лисичкина. — М.: ФИЗМАТЛИТ, 2003. — 592 с. - ISBN 5-9221-0342-3
2. J. W. Stouwdam, Van Veggel F. C. J. M. Improvement in the luminescence properties and processability of LaF_3/Ln and LaPO_4/Ln nanoparticles by surface modification / J. W. Stouwdam // *Langmuir*. – 2004. – Vol. 20, №. 26. – P. 11763-11771.

КОНВЕРСИОННЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР, ОБРАЗУЕМЫХ ИНЖЕНЕРНЫМ ПЕПТИДОМ В *E. coli*

Б.В. Сёмин¹, В.И. Попенко², О.Г. Леонова²

¹Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия

² Институт молекулярной биологии им. В.А.Энгельгардта РАН, г. Москва, Россия
bsyomin@yandex.ru

Структурный полипротеин Gag gypsy является удобной моделью для конструирования вирусоподобных частиц [1]. Здесь электронномикроскопически на срезах клеток исследовали структуры, которые формирует Gag gypsy в бактериях и обнаружили, что в случае суперэкспрессии экспериментальный белок способен формировать ламелярные плоские структуры внутри клетки, что доказано серией ультратонких срезов одной клетки, а затем обработкой полученных изображений в программе STEREM.

Результат показан на рис. 1. Механизм образования частицы или ламелярной структуры представлен на рис. 2.

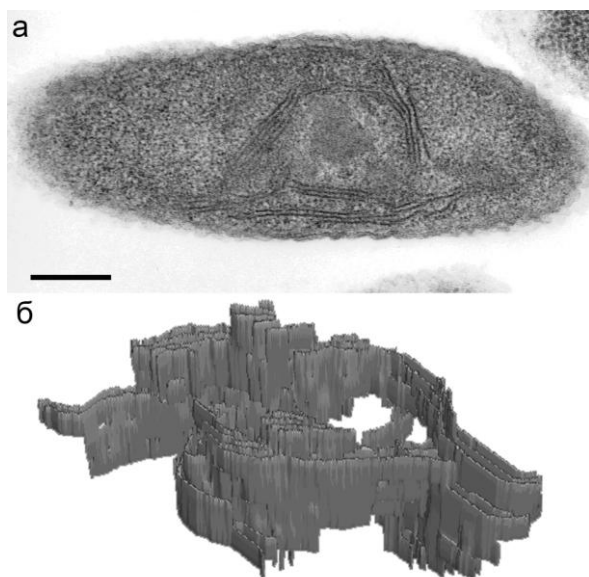


Рис. 1. Ламелярные структуры, образуемые в бактериальной клетке Gag gypsy.

а – один из типичных срезов клетки *E. coli* на котором в поперечной проекции видны структуры, образуемые белком; б – реконструкция, выполненная на основе множественных последовательных срезов выбранной клетки

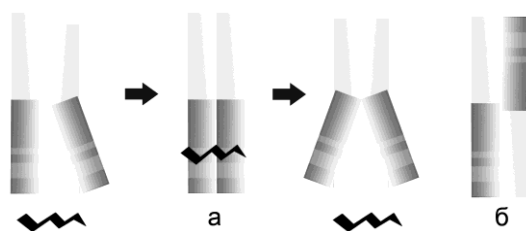


Рис. 2. Схема димеризации мономеров Gag gypsy в частицу (а) или ламелярную структуру (б).

На схематичном изображении пептида разным фоном отмечены его капсидная и нуклеокапсидная части. Зигзагообразная линия на рис. а – схематичное изображение олигонуклеотида, принимающего участие в образовании частицы

АЛФАВИТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Alieva M.Z.	219	Бардина Е.Э.	133
Alister D.A.	11	Барышникова С.В.	144
Giancola C.	11	Бахманова Ф.Н.	244
Harutyunayn R.S.	220	Баширов Д.А.	69
Harutyunyan L.R.	220	Беганцова Ю.Е.	135
Jovliev B.E.	219	Беккер О.Б.	232, 242
Kuranova N.N.	11	Беликов А.А.	195, 196
Nuralieva G.A.	219	Беликов Ю.А.	109
Thi Lan Pham.	11	Белов А.С.	188
Umirzokova O.T.	219	Белова Е.В.	228
Usacheva T.R.	11	Белова С.А.	188
Абдуллаев Р.А.	245	Белоконь Ю.Н.	229
Агамалиева М.М.	199	Белоусов М.С.	185
Агафонов М.А.	17	Белоусов Ю.А.	57, 80, 82, 87, 90, 167
Агеева Т.А.	49, 224	Берёзин А.С.	55
Агранат А.С.	117	Беспалов А.В.	122, 125, 126, 200
Адищев С.В.	100	Бичан Н.Г.	136, 175
Адонин С.А.	145, 151	Блинов А.В.	29, 30
Акопова О.Б.	212	Блинова А.А.	28, 29
Аксенин Н.С.	210	Бовыка В.Е.	161
Аксенова Ю.В.	54, 56	Богомяков А.С.	138
Александрийский В.В.	224	Бондаренко М.А.	145
Алистер Д.А.	10	Борисова Н.Е.	157
Амиров Р.Р.	48	Бородкин С.А.	162
Амирханян А.А.	122	Ботезату А.	233
Андреева А.С.	234	Бочарникова Е.Н.	54, 56
Андрейченко Е.О.	161	Бочкарев М.Н.	72, 76, 158
Антина Е.В.	84	Брага Е.В.	63
Антоненко Т.А.	243	Брень В.А.	249
Арсеньев М.В.	158	Бреславская Н.Н.	40, 44
Артемов А.В.	112, 137	Брылев К.А.	139
Архипова А.С.	108	Брылева Ю.А.	137
Асхабова З.А.	18, 19	Бубнов М.П.	138
Аташов А.К.	205	Бузанов Г.А.	178, 250
Афонин М.Ю.	69	Бузько В.Ю.	24
Ахмед Мохамед А.	210	Буквецкий Б.В.	52
Ашмарина М.В.	54, 56	Буков Н.Н.	176, 177, 200, 215, 254
Бабак М.В.	133	Буланов А.О.	113, 146
Бабешкин К.А.	160, 206	Бурлов А.С.	163, 164, 197, 203
Бажин В.Ю.	81	Бухаров М.С.	150, 210
Базякина Н.Л.	134	Бычкова Т.И.	223
Балашова Т.В.	76, 158	Варзиева Е.А.	103, 104, 130
Балуда Ю.И.	59	Варламова А.А.	172
Баравиков Д.Е.	239	Васильев В.Г.	66
Баранавскайце В.Э.	36	Васильев Н.В.	99
Баранов Е.В.	76, 138	Васильев П.Н.	211

Васильченко Д.Б....37, 105, 107, 111, 237	Гревцева И.Г. 123
Васильченко Д.В. 110	Гривин В.П. . 102, 105, 109, 110, 112, 116
Венедиктов Е.А. 224	Григорян Г.С. 221
Верзун С.А. 154	Григорян С.К. 221
Ветрова Е.В. 118	Гузь Д.Д. 124
Вивчарь-Панюшкина А.В. 246	Гулакова Е.Н. 115
Владимирцев Е.Л. 18	Гумеров Ф.М. 21
Владимирцева Е.Л. 19	Гусев А.Н. 14, 59, 63, 81, 163, 183, 197
Власенко В.Г. 25, 163, 164, 181, 197, 203, 240	Гусева Г.Б. 83, 84
Вовкотруб Э.Г. 201	Гущин А.Л. 133
Войт Е.И. 186	Гущина А.С. 12
Вологжанина А.В. 115	Гюллярли У.А. 245
Волошин Н.А. 118	Давыдова М.Н. 178
Волошин Я.З. 188	Дахно П.Г. 97
Волынкин В.А. 15, 16, 38	Девтерова Ю.М. 14
Воронина Ю.К. 160	Дедова А.А. 177
Воронов В.К. 33	Делягина Е.С. 17
Воротников Ю.А. 156	Демидов О.П. 170
Ву Ф. 116	Дерепко В.Н. 123
Гавриков А.В. 211, 228	Джабраилова Л.Х. 187
Гаджиева С.Р. 244	Джавадзаде Т.А. 248
Гайфулин Я.М. 139	Джардималиева Г.И. 142
Гайфуллина Э.Т. 48	Джассим Аль-Гариб Н.Т. 120, 121
Галеева А.И. 77	Диденко Н.А. 186
Галенко-Ярошевский П.А. 16	Долженко В.Д. 154, 171
Галкина М.С. 118	Доценко В.В. 73, 103, 104, 120, 121, 122, 124, 125, 126, 127, 128, 129, 130, 200
Галяметдинов Ю.Г. 21, 58, 77, 92, 93	Дубинина Т.В. 117, 157, 185
Гарибян А.А. 13	Дубоносов А.Д. 249
Гарифзянов А.Р. 210	Дудина В.С. 83
Гарновский Д.А. 164, 203	Дудкин С.В. 188
Гасанова Г.О. 199	Душенко Г.А. 39, 94
Гвозденко А.А. 29, 30	Дюжикова Ю.С. 66
Герасименко Ю.Е. 215	Егоров А.В. 35, 36
Гилязетдинов Э.М. 150, 210	Егоров Н.Е. 123
Гишко К.Б. 147, 162, 181, 240	Егорова М.И. 36
Глебов Е.М. 105, 107, 110, 111	Елистратова А.А. 64
Глинская Л.А. 137	Ельцов И.В. 46
Гоголева Н.В. 88	Емелина Т.Б. 52
Гоева Л.В. 250	Емельянов М.А. 229
Голик А.Б. 29, 30	Еременко И.Л. 88, 160, 174, 182, 198, 232, 239, 242
Голубева Ю.А. 148, 230, 235	Ермакова Е.А. 230, 235
Гончаренко В.Е. 57, 80, 82, 90	Ермолаев А.В. 210
Гончарук В.К. 96	Ерошин А.В. 213, 216, 217
Горбунова М.О. 241, 247, 251	Ефимов Н.Н. 40, 44, 160, 206, 211, 250
Горбунова Ю.Г. 20	Ефимова А.С. 149
Градова М.А. 117	Ефимова И.А. 20
Грапенко О.Ю. 25, 26	Ефремова А.В. 86
Грачева Ю.А. 243	

Жабанов Ю.А.....	213, 216, 217	Кетков С.Ю. .	50, 140, 189, 195, 196, 208, 218, 231
Жарникова Н.В.....	212	Ким Э.Е.....	66, 169
Жарская Н.А.	78	Киндоп В.К.....	125, 126
Жданкин Г.И.....	110	Кинжалов М.А.	60, 75
Жернаков М.А.	150, 210	Кинжалова Е.И.....	47
Жигулин Г.Ю.....	189	Кириллов К.А.....	14
Жижин К.Ю.	226	Кисель К.С.....	67
Жинжило В.А.	165, 247	Кискин М.А. ...	81, 82, 160, 174, 183, 198, 232, 242
Жихарева П.А.	52	Клименко А.И.	197
Журавлев К.П.	79, 89	Клюшова Л.С.	148, 230
Забродина Г.С.....	50, 140, 189	Князев А.А.	92, 93
Загузин А.С.....	151	Кожанов К.А.	138
Заиров Р.Р.	48	Козина Д.О.	74
Замниус Е.А.	63	Козинкин А.В.....	25, 26
Зантман А.А.....	146	Кокоренко А.А.....	111
Зарубина А.О.	165	Колесникова Т.С.....	241
Захаров А.В.....	210	Колодина А.А.....	118, 163
Зверев Г.А.	9	Колоколов Ф.А.....	94
Зверева Ю.В.....	231	Комротов И.С.....	178
Зеленов В.И.....	161	Кондратенко Т.С.....	123, 190
Зиятдинова А.Б.....	48	Конник О.В.....	81
Зиятдинова Р.М.	92	Коннова Г.Н.	180
Золотухин А.А.....	138	Конов И.А.....	56
Зубенко А.А.	163, 164, 197	Коновалов Б.М.....	202
Иванин С.Н.	24	Кононевич Ю.Н.	66, 169
Иванникова Е.В.	181	Конченко С.Н.	69
Иванов А.В.....	191, 192, 193	Коптяев А.И.	216
Иванова А.А.....	80	Копцева Т.С.....	134, 166
Иванова Е.А.	65, 73, 230	Корепанов Е.Е.....	129, 130
Ивахненко Е.П.....	170	Коробейников Н.А.....	152
Игнатъева Л.Н.....	100	Коротеев П.С.....	40, 206, 228
Ильичев В.А.....	76, 158	Коршунов В.М.	88
Ильичев В.И.....	72	Коршунова Е.В.	197
Илюхин А.Б.	40, 206, 211, 228	Кочкина Н.Е.	17
Ионов Д.С.	66, 169	Кошенкова К.А.....	242
Исмаилов Н.И.....	199	Кощиенко Ю.В.....	163, 164, 197, 203
Исмаилов Т.М.....	199	Крамарева Д.А.	129, 130
Кавун В.Я.....	96	Критченко Ю.В.	170
Кадирова Ш.А.....	205	Критченков И.С.	68
Казанцева И.С.....	143	Кроткий И.И.....	153
Казачкова В.А.....	113	Крупин А.С.....	92, 93
Калакутская Л.В.	231	Крутиков А.А.....	210
Калиновская И.В.	52	Крюков Т.В.....	173
Капустина А.А.....	181, 240	Ксю Дж.	116
Караваев И.А.	178	Кудрякова Н.О.	175
Карноухова В.А.....	115	Кузнецов К.М.....	64
Каткова М.А.	50, 140, 189	Кузнецов Н.Т.....	250
Кашина О.В.....	12		
Кезикова К.А.	85		

Кузнецова С.Л.	97, 177, 215, 254	Мартыненко П.А.	69
Кулясов А.Н.	94	Марфин Ю.С.	212
Курамшин Б.К.	210	Марченко Л.А.	254
Куранова Н.Н.	10, 18, 19	Марченко Ю.В.	100
Курбанбаева Г.К.	205	Марчук М.В.	156
Куропатов В.А.	195, 196	Масленникова И.Г.	96
Курявый В.Г.	9	Матвеев В.В.	34, 35
Лаврова М.А.	154, 171	Матис М.Е.	49, 224
Лазаренко В.А.	163, 164, 181, 203, 240	Мащенко С.А.	203
Ларионов В.А.	229	Медведева А.С.	49
Лебедев И.С.	155	Мельников А.А.	107
Левашов А.С.	177	Мережко Н.И.	170
Левченко А.Г.	103, 104	Метелица А.В.	118, 163, 164
Лекомцев А.С.	27	Милаева Е.Р.	243
Леонова О.Г.	255	Милутка М.С.	163, 164, 197
Леонтьев П.С.	28	Минин В.В.	40, 41
Лещёва А.А.	92	Мирзаянов И.И.	150, 210
Лидер Е.В.	65, 73, 148, 181, 230, 235, 240	Миронов Ю.В.	139
Линдт Д.А.	38	Мирочник А.Г.	52, 96, 98
Лихонина А.Е.	95, 155	Михайлов И.Е.	42, 94
Логинов И.В.	82	Михейлис А.В.	102, 112
Ломова Н.В.	143	Мишурицкий С.А.	154, 171
Ломова Т.Н.	175	Мозгова В.А.	175
Ломшакова К.Д.	181, 240	Морозова Н.О.	26
Лопатин М.А.	195, 196	Мороcho Самбране Д.С.	75
Лосева О.В.	191, 192, 193	Мугалова Г.Р.	245
Луков В.В.	147	Музафаров А.М.	66, 169
Лукоянов А.Н.	196, 231	Муравьева М.С.	50, 140
Лунёв А.М.	57, 80, 87, 167	Мустафина А.О.	48
Лунёва Е.Е.	168	Мышлецов И.И.	250
Луценко И.А.	174, 182, 232, 239, 242	Нагиев Х.Д.	184, 245
Любченко С.Н.	153	Назаренко М.А.	97
Маглакелидзе Д.Г.	28, 29	Назаретова Е.Д.	30
Мазур А.С.	47	Насибли А.Г.	184
Макаров В.М.	134	Насриддинов А.Ф.	233
Макарова Н.И.	163, 164	Нгуен С.Т.	113
Макотченко Е.В.	133	Нетребва Е.Е.	202
Максимова Л.А.	25	Нефедов С.Е.	182
Максимова М.А.	169	Низовцев А.В.	48
Малай В.И.	170	Никитина М.Г.	17
Малеев В.И.	229	Никифорова Г.Г.	66
Малеева А.В.	141	Никифорова М.Е.	198
Малинина Е.А.	250	Николаев А.А.	131, 176, 236
Малушко Е.Б.	178	Николаевский С.А.	160
Малых У.В.	49	Никольский В.М.	172, 173
Мамардашвили Н.Ж.	95, 155	Новиков И.В.	224
Мамедова М.Ф.	184	Новиков М.В.	114
Марданова В.И.	194	Новикова В.М.	174
Маркин Г.В.	195, 196	Носкова В.В.	153

Нуранеева Е.Н.	83, 84	Родригес Пинеда Р.А.	178
Овченкова Е.Н.	136, 175	Ротов А.В.	44
Овчинников О.В.	190	Румянцев Р.В.	158, 189
Омельченко Г.В.	251	Румянцева М.Н.	233
Осин Н.С.	99	Русских А.А.	94, 103, 104, 127
Осипова В.В.	21	Рыжакова Н.В.	180
Офлиди А.И.	97	Рыжов И.В.	213, 217
Павлов А.А.	43	Рычагова Е.А.	208, 218
Павлова М.А.	85	Рябчун В.Ю.	161
Панков И.В.	22	Савинкина Е.В.	178
Панченко П.А.	70, 85	Савченко Н.Н.	100
Панюшкин В.Т.	7, 15, 24, 31, 131, 254	Сагдеев Д.О.	77
Папезжук М.В.	15, 16	Садовников А.А.	228
Парсалова А.В.	176, 200, 215	Садыков Е.Х.	112
Паукшта О.И.	238	Сайфутярова А.Э.	115
Пахомов А.А.	169	Салахова И.Н.	93
Пашаджанов А.М.	199	Салищева О.В.	252
Пащевская Н.В.	176, 200	Салюлев А.Б.	201
Певзнер Н.С.	81	Самандарсангари М.П.	68
Пелипенко А.С.	236	Самофалова Т.В.	253
Петлюк А.С.	15	Саркисян А.Р.	221
Петренко А.А.	161	Саркисян К.А.	177
Петров Н.Н.	23	Сарнит Е.А.	202
Петросянц С.П.	206	Сафонова Е.А.	20
Петроченкова Н.В.	52, 98	Седакова Т.В.	52
Петухова А.А.	157	Селютин О.Ю.	45, 108
Пиголкина Н.А.	212	Семенов В.Н.	253
Пискунов А.В.	141, 144	Семенова А.М.	128
Плюснин В.Ф.	102, 105, 106, 110, 112, 116, 119	Сёмин Б.В.	255
Подшибякин В.А.	249	Семионова В.В.	107
Подшивалова И.М.	49	Серов Н.Ю.	150, 210
Поздняков И.П.	65, 73, 106, 107, 109, 114, 116, 119, 230	Сидоров А.А.	88, 198
Позднякова О.А.	85	Сидорук А.В.	57, 87
Полухин М.С.	178	Синоцко А.Е.	103, 104
Поляков Н.Э.	45, 108	Сиротин М.А.	154
Полякова А.С.	70	Скиданенко А.В.	22
Полякова С.К.	76, 158	Скобин М.И.	173
Попенко В.И.	255	Скорикова Э.В.	200
Попов Л.Д.	147, 162, 181, 234, 240	Слепнева И.А.	45
Попова Т.В.	179	Слободюк А.Б.	96
Примаков П.В.	232, 242	Сляднева К.С.	30
Протасевич А.Ю.	71	Смирнова А.И.	212
Пугачёв Д.Е.	99	Смирнова К.С.	65, 73, 148, 230
Работягов К.В.	86	Снытникова О.А.	106, 109, 114, 119
Рахманова М.И.	137	Соколов М.Е.	14, 236
Рогожин А.Ф.	72	Соловьева Е.В.	118
Родина Т.А.	191, 192, 193	Соломатина А.И.	64, 74, 78, 168
		Степанова С.Ф.	128
		Суджаев А.Р.	248

Сухих Т.С.	69	Халилова Ф.К.	244
Сызганцева М.А.	209	Ханин Д.А.	66
Сызганцева О.А.	209	Хапаева П.Ю.	88
Тайдаков И.В.	88	Хасаева С.С.	31
Такаева М.А.	187	Царюк В.И.	79, 89
Тараванов М.А.	28	Цатурян А.А.	22
Тарасевич Д.А.	99	Цветов Н.С.	238
Терехова И.В.	13, 17	Центалович Ю.П.	111
Тимохина Е.Н.	40, 44	Цзэн В.-Б.	208, 218
Тимошников В.А.	45, 108	Цзэн Ш.Ю.	208, 218
Титов А.А.	61	Цивадзе А.Ю.	20
Ткачев С.В.	37	Цигнадзе П.	194
Токарев С.Д.	233	Цинцадзе М.	194
Толкачева Л.Н.	172	Цыб Е.И.	23
Топчиян П.А.	237	Чальцев Б.Ч.	203
Торамбетов Б.С.	205	Чаусов Ф.Ф.	143
Третьякова Г.О.	52	Чевычелова Т.А.	190
Тригуб А.Л.	163, 197	Челушкин П.С.	64, 78
Трошанин Н.В.	223	Чемоданова А.В.	16
Тукумова Н.В.	12	Чепель А.А.	26
Туник С.П.	53, 64, 67, 68, 74, 78	Черкасов В.К.	138
Туполова Ю.П.	147, 162, 181, 234, 240	Черкасова Е.В.	204
Туршиев Х.Г.	236	Черкасова Т.Г.	204
Тютерева Ю.Е.	106, 114, 116, 119	Чернышова А.В.	131
Убович М.	35	Чернявская Е.А.	177
Уварова М.А.	174, 182	Четверикова В.А.	234, 240
Уголкова Е.А.	40, 44	Чижик В.И.	35, 36
Улантиков А.А.	139	Чинак О.А.	45
Ураев А.И.	164	Чырагов Ф.М.	184, 194, 244, 248
Уразаева К.В.	210	Шакирова Ю.Р.	64, 67, 75, 91
Усачева Т.Р.	10, 12, 18, 19, 38	Шамилов Р.Р.	77
Усольцев А.Н.	152, 159	Шенцева И.А.	159
Усольцев С.Д.	212	Шепеленко Е.Н.	249
Усольцева Н.В.	212	Шестопапов М.А.	156, 227
Устимова М.А.	149	Шикин Д.Д.	90
Уфлянд И.Е.	142, 165, 241, 247, 251	Шилов Р.А.	91
Федин В.П.	62	Шиловская М.В.	224
Федоренко Е.В.	52	Шишов А.С.	52
Федоров Ю.В.	70, 115	Шмелев М.А.	88
Федорова О.А.	70, 85, 115, 149, 233	Шмелев М.В.	182
Федунов Р.Г.	105	Шмелев Н.Ю.	133
Федюшкин И.Л.	134, 166	Шмырова А.А.	49
Феофанова М.А.	173	Шпаковский Д.Б.	243
Филиппов О.А.	61	Штырлин В.Г.	150, 210
Финогенов Д.Н.	213, 217	Шубина А.Г.	99
Фомин В.М.	214	Шубина Е.С.	61
Хабриев И.Ш.	21	Шуклина Н.Н.	214
Хайрутдинов В.Ф.	21	Шульгин В.Ф.	14, 81, 183
Халатян К.В.	129	Щеглова Н.В.	179

СПЕКТРОСКОПИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Щеголихина О.И.	66	Якупов Р.П.	15, 24
Щербаков И.Н. ...	113, 146, 147, 153, 162, 181, 234, 240	Ямбулатов Д.С.	160
Яблонский И.В.	215	Яньшолё В.В.	105
		Ясная М.А.	28