



Туапсе, 27 сентября-03 октября 2026

СПЕКТРОСКОПИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Материалы XXI Международной конференции

Краснодар
2026

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

СПЕКТРОСКОПИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

**Материалы
XXI Международной конференции
г. Туапсе, 27 сентября – 03 октября 2026 г.**

**Краснодар
2026**

УДК 535.33:543.4

ББК 22.344

С 714

Редакционная коллегия:

Доктор химических наук, академик РАН В.П.Федин

Доктор химических наук, профессор Н.Н. Буков

Кандидат химических наук, доцент В.А. Волынкин

С 714 Спектроскопия координационных соединений: материалы XXI Международной конференции; Министерство науки и высшего образования Российской Федерации, Кубанский государственный университет. – Краснодар: Кубанский гос. ун-т, 2026. – 162 с. – 1 электрон. опт. диск (CD-R).
ISBN 978-5-8209-2845-1

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

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

УДК 535.33:543.4

ББК 22.344

ISBN 978-5-8209-2845-1

©Кубанский государственный
университет, 2026

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
Р.П. Якупов, А.А. Бадалян, И.Е. Марашан, М.В. Сензюк,
В.Е. Шабалина

Подписано к использованию 22.09.26. Тираж 300 экз.
Объем 6,3 Мб.

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

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

РАБОЧАЯ ГРУППА ОРГКОМИТЕТА

В.А. Волынкин	канд. хим. наук, КубГУ (Краснодар)
М.Е. Соколов	канд. хим. наук, КубГУ (Краснодар)
В.В. Доценко	д-р хим. наук, КубГУ (Краснодар)
М.В. Папезжук	канд. хим. наук, КубГУ (Краснодар)
Р.П. Якупов	инженер, КубГУ (Краснодар)
А.А. Бадалян	студент, КубГУ (Краснодар)
И.Е. Марашан	студент, КубГУ (Краснодар)
М.В. Сензюк	студент, КубГУ (Краснодар)
Е.П. Цыганок	студент, КубГУ (Краснодар)
В.Е. Шабалина	студент, КубГУ (Краснодар)

СПЕКТРОСКОПИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

СЕКЦИЯ

**РАДИОСПЕКТРОСКОПИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ
СОЕДИНЕНИЙ**

**КОМПЛЕКСНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДОВ ЯМР ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ
МИКРОСТРУКТУРЫ И МОЛЕКУЛЯРНОЙ ПОДВИЖНОСТИ В ИОННЫХ
ЖИДКИХ СИСТЕМАХ**

В.И. Чижик

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

Одним из основных направлений научной деятельности лаборатории квантовых магнитных явлений Санкт-Петербургского университета является изучение особенностей микроструктуры и молекулярной подвижности в растворах электролитов, которые являются очень интересными объектами из-за их важной роли в физических, химических, биологических и технологических процессах. Нашим основным экспериментальным методом является ядерный магнитный резонанс (ЯМР): спектры, релаксация, диффузометрия. Для интерпретации данных ЯМР было использовано компьютерное моделирование. Здесь представлен краткий обзор этих исследований.

Уникальные возможности ЯМР-спектроскопии основаны на том факте, что каждый химический элемент имеет, по крайней мере, один ядерный изотоп с магнитным моментом, что определяет универсальность метода. Следует подчеркнуть, что среди физических явлений, определяющих спектры в инфракрасной, видимой и более высокочастотной спектроскопии, нет прямых аналогов ЯМР-релаксационным процессам. Процессы ЯМР-релаксации определяются взаимодействием ядер с флуктуирующими внутренними магнитными или неоднородными электрическими полями в средах, и их исследование дает уникальную информацию о характере и скорости теплового движения молекул. Для исследования диффузионных процессов метод ЯМР следует считать наилучшим, поскольку он позволяет проводить селективные измерения коэффициентов диффузии компонентов.

Начиная с 1960-х годов, автор совместно с коллегами выполнил большую серию исследований водных растворов сильных электролитов. Разработан метод определения микроструктурных параметров водных растворов по данным ЯМР-релаксации. На основе измерений концентрационных и температурных зависимостей скоростей спин-решеточной релаксации ядер ^1H и ^2H в водных растворах были определены координационные числа более 20 ионов и времена переориентации молекул воды в различных субструктурах растворов. В результате были определены некоторые правила формирования гидратационных оболочек ионов. Разработанный подход был также применен при изучении гидратной оболочки группы CH_2 в растворах ω -аминокислот. Сформулирована гипотеза о том, что эффект изменения координационного числа аниона Cl^- может быть ответственен за терморегуляцию теплокровных животных.

Раствор электролита является ключевым компонентом устройств хранения энергии, включая литий-ионные батареи. В течение последних десятилетий в качестве новых электролитов для литий-ионных аккумуляторов на водной основе были предложены сверхконцентрированные, так называемые, системы “water-in-salt”. Выполнена серия работ, в которых исследована молекулярная подвижность в актуальных таких системах.

Ионные жидкости (ИЖ) стали объектом интенсивных исследований только в последние 2-3 десятилетия. Они предложены и в качестве неводных электролитов для электрохимических применений. Отметим, что для систем «ИЖ– H_2O » при низком содержании воды концепция “водных карманов” была разработана японскими исследователями в 2014-2015 годах. В наших исследованиях эта концепция была опровергнута и предложена новая модель строения таких систем.

**ТВЕРДОТЕЛЬНАЯ ^2H ЯМР-СПЕКТРОСКОПИЯ КАК УНИВЕРСАЛЬНЫЙ
ИНСТРУМЕНТ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ПОДВИЖНОСТИ
И СТРОЕНИЯ В ПОРИСТЫХ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИХ КАРКАСАХ
ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ C_3 - C_4 УГЛЕВОДОРОДОВ**

Д.И. Колоколов, А.Э. Художитков, Е.А. Якуш

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск, Россия

kdi@catalysis.ru

Текущая стратегия устойчивого развития требует новых энергоэффективных способов разделения ценных в промышленном отношении углеводородов. Одним из наиболее востребованных процессов на практике является разделение углеводородов C_3 - C_4 - пропана и пропиленовых изомеров, а также бутана. Одним из перспективных направлений разделения этих смесей является использование микропористых сорбентов, способных либо избирательно поглощать один из изомеров, либо избирательно задерживать за счет различий в коэффициентах диффузии (так называемое кинетическое разделение). Из-за близости молекулярной структуры и размера пропана и пропилена это сложная задача, требующая материалов с молекулярной структурой, адаптированной для взаимодействия с одним из изомеров. В настоящем отчете представлены данные о молекулярной подвижности и разделении углеводородов C_3 - C_4 на новые пористые металлоорганические каркасы на основе имидазольных, карбоксилатных и аминокислотных линкеров. Данные измерений методом твердотельной ^2H ЯМР-спектроскопии и моделирования методами молекулярной динамики, позволили установить механизм молекулярной адсорбции и подвижности молекул-гостей в порах этих каркасов и показать механизм селективности разделения в этих каркасах. В работе показано, что ЯМР-спектроскопия твердого тела на ядрах дейтерия является мощным и достаточно универсальным методом исследования динамики и строения для пористых металл-органических каркасов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 25-43-00006.

**СОЕДИНЕНИЯ Gd^{3+} КАК СЕНСОРЫ ПОЛЯ ЛИГАНДОВ ДЛЯ ОЦЕНКИ
ПАРАМЕТРОВ МАГНИТНОЙ РЕЛАКСАЦИИ ИЗОСТРУКТУРНЫХ
СОЕДИНЕНИЙ ДРУГИХ ЛАНТАНИДОВ**

***Н.Н. Ефимов, К.А. Бабешкин, А.Б. Илюхин, А.В. Гавриков, А.С. Галкина, П.Н.
Васильев, С.П. Петросянц, Е.А. Уголкина, Н.Н. Бреславская***

*Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, г. Москва, Россия
nnefimov@narod.ru*

Комплексные соединения гадолиния(III) вызывают значительный интерес исследователей вследствие возможности зарегистрировать спектры электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) при комнатной температуре [1]. Это обусловлено особенностями электронного строения иона Gd^{3+} (наполовину заполненная электронная оболочка $4f^7$, S-состояние, полный спин $S = 7/2$, $L = 0$). Комплексы гадолиния выделяются среди комплексов других лантанидов в степени окисления $3+$, наблюдать спектры ЭПР для которых при комнатной температуре невозможно. Единственным исключением среди соединений лантанидов для которого, кроме Gd^{3+} , может быть получен сигнал ЭПР при комнатной температуре, являются соединения изoeлектронного Eu^{2+} [2].

Изменения геометрии локального окружения гадолиния отражены в изменениях параметров кристаллического поля. Параметры кристаллического поля можно определить по спектру ЭПР, что позволяет рассматривать комплексы гадолиния как сенсоры силы поля лигандов и симметрии окружения. Хотя анализ спектра дает возможность с высокой точностью определить абсолютные значения параметров кристаллического поля, определение их знака затруднено [1] и требует привлечения квантово-химических расчетов. Получая информацию о параметрах кристаллического поля для комплексных соединений гадолиния, возможно судить о силе и симметрии поля лигандов в серии изоструктурных комплексных соединений других лантанидов [1].

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда № 25-23-01012.

1. Petrosyants S. P. et al., Russ. J. Coord. Chem., 2024, T. 50, №4, 246-256.
2. Ilichev V. A. et al., Chem. Mater., 2025, T. 37, №10, 3685-3695.

СПЕКТРЫ ЯМР, ИЗМЕНЕННЫЕ СВЕРХТОНКИМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ, КАК ИНДИКАТОР СТРОЕНИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

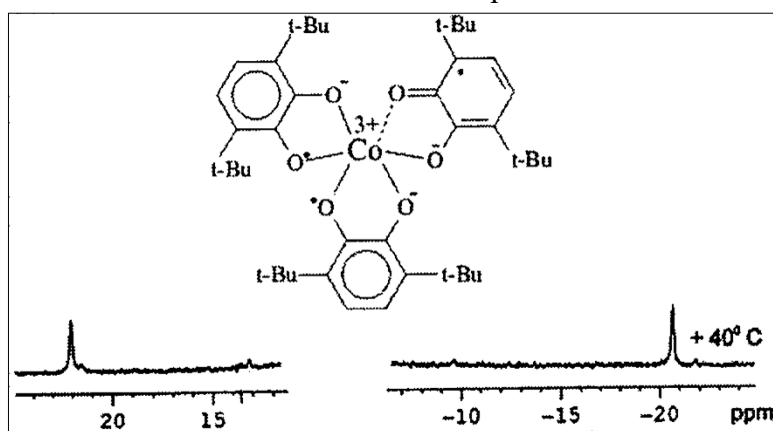
В.К. Воронов, О.В. Дударева, Е.А. Фунтикова

Иркутский национальный исследовательский технический университет,

г. Иркутск, Россия

vladim.voronov1945@yandex.ru

В докладе будут представлены результаты анализа особенностей релаксации ядерных спинов в парамагнитных координационных соединениях с учетом обменных процессов. В этой связи обсуждаются особенности детектирования сигналов ЯМР образцов, содержащих растворы семихинолятного комплекса CoSQ_3 (1) в зависимости от резонансной частоты спектрометра ЯМР, а также характеристических времен релаксации. На рисунке приведен спектр ^1H ЯМР комплекса (1), иллюстрирующий выполненные в ходе данного исследования эксперименты.

Спектр ^1H ЯМР комплекса (1), растворитель - DMSO-d_6

В основу анализа положены модифицированные уравнения Соломона - Бломбергена. Применительно к настоящей работе интерес представляет характер трансформации спектра ЯМР ^1H семихинолятного комплекса (1), способного проявлять эффект валентного таутомеризма [1,2]. Имеется в виду появление (растворитель - DMSO-d_6) двух сигналов (сателлитов), один из которых расположен в сильном поле по отношению к сигналу от *трет*-бутильных протонов, а второй - в слабом. Сигналы сохраняются в процессе варьирования температуры образца, изменяя при этом положение и ширину в соответствии с законом Кюри. Детектирование именно двух сателлитных сигналов можно объяснить следующим образом. Из-за случайного характера превращений реализуемые состояния комплекса в данный конкретный момент могут принадлежать разным молекулам. Именно данное обстоятельство приводит к тому, что в детектируемом спектре появляются соответственно два сигнала, а не один усредненный.

1. Voronov V.K. NMR Spectra Transformed by Electron–Nuclear Coupling as Indicator of Structural Peculiarities of Magnetically Active Molecular Systems // J. Phys. Chem. A 2016. V.120, P. 6688–6692.

2. Воронов В.К. Координационные соединения в спектроскопии ядерного магнитного резонанса высокого разрешения // Координационная химия. 2026. Т. 52. № 4. С. 301-323.

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ (ИК И ЭПР) ДВОЙНОГО ДИТИОКАРБАМАТНО-ХЛОРИДНОГО КОМПЛЕКСА ЗОЛОТА(III)-МЕДИ(II)

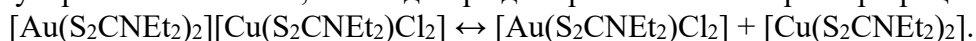
Е.В. Корнеева

*Институт геологии и природопользования ДВО РАН, г. Благовещенск, Россия
evgkornееva17@yandex.ru*

В настоящей работе в результате взаимодействия диэтилдитиокарбамата меди(II) с раствором $\text{Na}[\text{AuCl}_4]$, получен двойной дитиокарбаматно-хлоридный комплекс, включающий разнолигандный парамагнитный анион меди(II), состава $[\text{Au}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2][\text{Cu}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)\text{Cl}_2]$ (1). Комплексное применение ИК- и ЭПР-спектроскопии позволяет всесторонне охарактеризовать как колебательную систему лигандной составляющей, так и электронную структуру парамагнитного центра $\text{Cu}(\text{II})$ в составе уникального разнолигандного аниона.

ИК-спектр исследуемого двойного комплекса (1) включает полосы средней интенсивности при 2973 см^{-1} , 2856 см^{-1} и 2926 см^{-1} характерные для валентных колебаний C–H в метильных и метиленовых группах. Высокоинтенсивные полосы при 1067 см^{-1} и 907 см^{-1} обусловлены асимметричными и симметричными валентными колебаниями координированных групп $-\text{C}(\text{S})\text{S}-$. Данные ИК-спектроскопии для дитиокарбаматных комплексов золота(III) и меди(II) позволяют высокоинтенсивную полосу при 1544 см^{-1} отнести к валентным колебаниям связи $\text{N}-\text{C}(\text{S})\text{S}$ в составе комплексного катиона $[\text{Au}(\text{Et}_2\text{Dtc})_2]^+$; тогда как полоса, смещенная в низкочастотную область (при 1496 см^{-1}), отнесена к колебаниям обсуждаемой связи в составе разнолигандного аниона $[\text{Cu}(\text{Et}_2\text{Dtc})\text{Cl}_2]^-$. Поскольку возрастание прочности связи $\text{N}-\text{C}(\text{S})\text{S}$ приводит к смещению характеристической полосы ее колебаний в высокочастотную область, для комплексного катиона исследуемого соединения (1) ожидаются более короткие связи $\text{N}-\text{C}(\text{S})\text{S}$, чем в разнолигандном анионе.

Парамагнитная природа анионной части комплекса (1) позволяет исследовать его методом ЭПР. При 20°C и -160°C поликристаллический образец (1) демонстрирует спектры ЭПР, типичные для аксиальной симметрии g-тензора: $g^\perp = 2,030$ и $2,028$; $g^\parallel = 2,149$ и $2,144$; $g_{\text{iso}} = 2,069$ и $2,067$ соответственно. Соотношение $g^\parallel > g^\perp$ указывает на то, что основным состоянием неспаренного электрона является $d_{x^2-y^2}$ -орбиталь меди(II), а полученные значения g-факторов согласуются с разнолигандным (дитиокарбаматно-хлоридным) окружением меди(II) $[\text{CuS}_2\text{Cl}_2]$. В хлороформном растворе (1) спектр ЭПР содержит две четырехкомпонентные группы линий сверхтонкой структуры (СТС) от ядер $^{63,65}\text{Cu}$ ($I = 3/2$). Первая группа ($g_{\text{iso}} = 2,043$, $a_{\text{Cu}(63/65)} = 79,2/84,7\text{ Гс}$) соответствует моноядерному молекулярному комплексу $[\text{Cu}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2]$, вторая ($g_{\text{iso}} = 2,066$, $a_{\text{Cu}} = 74,0\text{ Гс}$) - дитиокарбаматно-хлоридному комплексу меди(II). Оценка интегральной интенсивности показала, что вклад моноядерного комплекса составляет 26,3%, а дитиокарбаматно-хлоридного – 73,7%. Присутствие в растворе $[\text{Cu}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2]$ объясняется проявлением частичного лигандного обмена между координационными сферами двух металлов с образованием новых молекулярных комплексов, что подтверждает равновесный характер процесса:



Работа выполнена в рамках государственного задания Института геологии и природопользования Дальневосточного отделения Российской академии наук в области фундаментальных научных исследований (тема № 122041400324-5, проект FWMZ-2022-0001).

**ЯМР-ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМОВ ОБРАЗОВАНИЯ
НИТРОЗОКОМПЛЕКСОВ РУТЕНИЯ С (ИЗО)НИКОТИНАТНЫМИ
ФРАГМЕНТАМИ**

Е.Д. Столярова

*Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия
elena.d.stolyarova@gmail.com*

Способность комплексных соединений Ru(III) выступать в качестве прекурсоров действующих веществ в онкотерапии связывают с их превращением в соединения Ru(II) под воздействием гипоксической среды внутри раковых клеток. Фармакологическая активность металлокомплексов может быть обусловлена либо самим металлом, либо его лигандами, либо и тем, и другим, в зависимости от структуры комплекса. В качестве молекулы-лиганда, заведомо оказывающего влияние на развитие онкопроцессов можно предложить монооксид азота NO. В связи с этим мы рассматриваем нитрозокомплексы рутения (III), содержащие в координационной сфере NO, как область для поиска новых веществ-кандидатов для медицинских применений. Целью данной работы было создание линейки нитрозокомплексов рутения (III) с N-донорными гетероциклами с изучением механизмов их образования в синтетических смесях методом ЯМР-спектроскопии на ядрах ^1H и ^{15}N .

Установлено, что замещение хлоридных лигандов на N-гетероциклы в растворах комплекса $\text{Cat}_2[\text{RuNOCl}_5]$ ($\text{Cat}^+ = \text{K}^+, \text{TBA}^+$) в ДМФА происходит по сольвент-ассистированному механизму. Замещение начинается с координации ДМФА в транс-положение к нитрозильной группе, с образованием транс-(NO, DMF)- $[\text{RuNO}(\text{DMF})\text{Cl}_4]^-$ в качестве ключевого интермедиата на первом этапе. Последующий обмен ДМФА на метилизоникотинат (L) приводит к образованию смеси *цис/транс*-(NO, L)- $[\text{RuNOLCl}_4]^-$. Природа противоиона (K^+ или TBA^+) существенно влияет на дальнейшее протекание реакции. Осаждение KCl смещает равновесие в сторону образования *транс*-(L, L)- $[\text{RuNOL}_2\text{Cl}_3]$, тогда как растворимый TBA^+Cl^- подавляет дальнейшее замещение даже при 6–7-кратном избытке L. Промежуточным соединением при замещении второго хлорид-иона на лиганд L может быть комплекс *транс*-(NO, DMF)- $[\text{RuNO}(\text{DMF})\text{LCl}_3]$, который доминирует (>90%) после кратковременного нагревания смеси *цис/транс*-(NO, L)- $[\text{RuNOLCl}_4]^-$ с 2 эквивалентами AgNO_3 . Дальнейший нагрев приводит к такому же равновесному распределению продуктов, как и в синтезах с $\text{K}_2[\text{RuNOCl}_5]$, с 60% рутения в форме *транс*-(L, L)- $[\text{RuNOL}_2\text{Cl}_3]$.

С помощью ЯМР-спектроскопии также рассмотрен щелочной гидролиз комплексов *транс*-(L, L)- $[\text{RuNOL}_2\text{Cl}_3]$ (L – метиловый и этиловый эфиры (изо)никотиновой кислоты) как метод получения комплексов с координированной (изо)никотиновой кислотой. Основным продуктом гидролиза является форма $[\text{RuNO}(\text{inic/nic})_2(\text{OH})_3]^{2-}$ (nic – никотинат, inic – изоникотинат). Насыщение щелочных растворов парами концентрированной соляной и уксусной кислот привело к получению шести новых комплексов нитрозорутения состава $[\text{RuNO}(\text{nicH/inicH})_2\text{Cl}_3]$, $[\text{RuNO}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{nic/inic})_2(\text{OH})]$, $[\text{RuNO}(\text{nic/inic})_2(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_2]$ охарактеризованных методом рентгеноструктурного анализа.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РНФ 25-23-00843.

ПЕРЕКЛЮЧЕНИЕ МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ В КОМПЛЕКСАХ ЖЕЛЕЗА И КОБАЛЬТА С РЕДОКС-АКТИВНЫМИ ДИОКСОЛЕНАМИ**М.Г. Чегерев, А.Г. Стариков***НИИ физической и органической химии ЮФУ, г. Ростов-на-Дону, Россия
mchegerev@sfsedu.ru*

Повышение производительности вычислительной техники является одной из ключевых технологических задач современной науки. Одним из наиболее перспективных подходов в данном направлении считается переход на новую элементную базу на основе изолированных магнитных молекул. В связи с этим направленный дизайн новых парамагнитных комплексов переходных металлов является актуальным вызовом для химии и материаловедения. Такие соединения критически важны для создания устройств молекулярной электроники, спинтроники и компонентов высокопроизводительных вычислительных систем.

В докладе будут представлены исследования серии ионных диоксоленовых комплексов железа и кобальта на основе тетрадентатного трис(2-пиридилметил)амин. На примере данных систем продемонстрирована возможность тонкой настройки их магнитного поведения за счет целенаправленного изменения различных структурных факторов. Показано, что варьирование природы внешнесферного противоиона, модификация заместителей в диоксоленовом фрагменте, функционализация органического основания, а также замена центрального иона металла позволяют эффективно управлять свойствами комплексов. Это обеспечивает направленный переход между различными режимами, включающими отсутствие бистабильности, спин-кроссовер (СКО), валентную таутомерию (ВТ) и мономолекулярный магнетизм (SMM). Кроме того, данные подходы позволяют реализовать системы с двойственным СКО+ВТ и СКО+SMM откликом [1-5].

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда в Южном федеральном университете (РНФ № 25-43-02145).

1. M. Chegerev, O. Demidov, P. Vasilyev, N. Efimov, S. Kubrin, A. Starikov, V. Vlasenko, A. Piskunov, S. Shapovalova, A. Guda, Y. Rusalev, A. Soldatov. Spin transitions in ferric catecholate complexes mediated by outer-sphere counteranions // Dalton Trans., 2022., V. 51., P. 10909.
2. M.G. Chegerev, D.V. Korchagin, G.V. Shilov, N.N. Efimov, A.A. Starikov, A.V. Piskunov, A.V. Chernyshev, A. N. Bulgakov, V.I. Minkin, A. V. Palii, S.M. Aldoshin. Magnetically bistable cobalt-dioxolene complexes with a tetradentate N-donor base // Dalton Trans., 2022., V. 51., P.16876
3. J.T. Janetzki, M.G. Chegerev, G.K. Gransbury, R.W. Gable, J.K. Clegg, R.J. Mulder, G.N.L. Jameson, A.A. Starikova, C. Boskovic. Controlling Spin Crossover in a Family of Dinuclear Fe(III) Complexes via the Bis(catecholate) Bridging Ligand // Inorg. Chem., 2023., V. 62., № 38., P.15719.
4. M.G. Chegerev, O.P. Demidov, S.P. Kubrin, P.N. Vasiliev, N.N. Efimov, L-T. Yue, A.V. Piskunov, M.V. Arsenyev, A.A. Starikova. Dual magnetic behavior of an Fe(iii)-dioxolene complex with tri-substituted catechol // Dalton Trans., 2025, 54, 7434-7448.
5. J.T. Janetzki, M.G. Chegerev, I.H. Ismail, R.W. Gable, R.J. Mulder, G.N.L. Jameson, L.Sorace, A.A. Starikova, C. Boskovic. Systematic control of the spin crossover profile in dinuclear iron(iii) complexes via the bridging ligand redox-state // Inorg. Chem. Front., 2026., V. 13, P. 4375.

МЕДЛЕННАЯ РЕЛАКСАЦИЯ НАМАГНИЧЕННОСТИ В КОМПЛЕКСАХ Dy^{3+} , Er^{3+} И Yb^{3+} С ХЕЛАТИРУЮЩИМИ N-ДОНОРНЫМИ ЛИГАНДАМИ

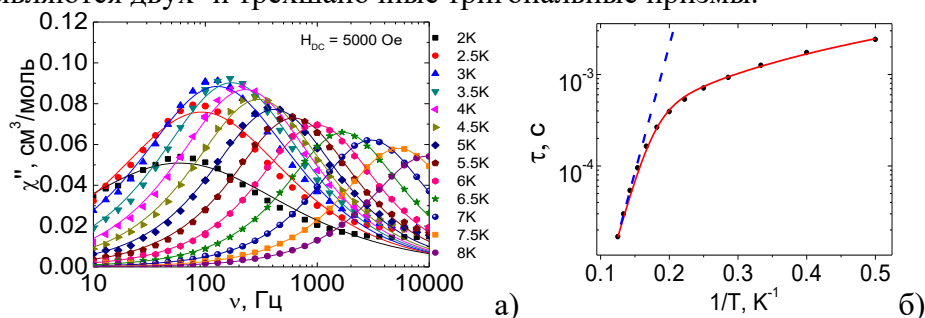
К.А. Бабешкин, С.П. Петросянц, А.В. Гавриков, А.Б. Илюхин, Н.Н. Ефимов

Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия
bkonstantan@yandex.ru

Для направленного синтеза комплексов, которые проявляют медленную релаксацию намагниченности или мономолекулярных магнетиков (SMM) важным фактором является понимание влияния координационного окружения иона металла. Значимыми аспектами являются природа донорных атомов лигандов и их взаиморасположение, однородность и стерическая загруженность координированных лигандов.

Исследования магнитного поведения в динамическом режиме показали наличие медленной релаксации намагниченности для комплексов: $[Ln(H_2O)_6Cl_2]Cl$ ($Ln = Dy, Er, Yb$), $[Ln(Bpy)(H_2O)_6]Cl_3 \cdot 0.5Bpy \cdot 2H_2O$ ($Ln = Dy, Yb$), $[Er(Bpy)_2(H_2O)_3Cl]Cl_2 \cdot 2H_2O$, $[Ln(H_2O)_5(NCS)_3] \cdot H_2O$ ($Ln = Er, Yb$), $[Yb(Bpy)_2(H_2O)(NCS)_3] \cdot 0.5Bpy \cdot H_2O$, $[Yb(Phen)_2(H_2O)(NCS)_3] \cdot Phen \cdot 0.5H_2O$, $[HBpy][Ln(Bpy)_2(NCS)_4] \cdot H_2O$ ($Ln = Er, Yb$), $[HPhen][Yb(Phen)_2(NCS)_4]$, $[Ln(Me_4Phen)_2(H_2O)(NCS)_3] \cdot Me_4Phen \cdot 0.75C_2H_5OH$ ($Ln = Dy, Er, Yb$), $[Dy(Tptz)_2(NCS)_3] \cdot CH_3CN$, $[Dy(Tptz)(H_2O)_3(NCS)_2]NCS \cdot Tptz \cdot 1.25CH_3OH \cdot 1.5H_2O$, $\{[Yb(H_2O)_2][Co(CN)_6] \cdot 2H_2O\}_n$ (см. рисунок).

Для синтезированных комплексов были определены параметры релаксации намагниченности, в частности барьеры перемангничивания Δ_{eff} . Показано, что отсутствие жестких N-донорных лигандов в молекуле положительно влияет на величину барьера перемангничивания Δ_{eff} . Установлено, что оптимальным координационным окружением для Er-SMM можно считать однородное псевдосэндвичевое, тогда как для Yb-SMM однородность окружения не столь важна, а оптимальными координационными полиэдрами являются двух- и трехшапочные тригональные призмы.



Частотные зависимости мнимой компоненты магнитной восприимчивости в переменном поле комплекса $\{[Yb(H_2O)_2][Co(CN)_6] \cdot 2H_2O\}_n$ в оптимальном постоянном магнитном поле напряженностью 5000 Э. Сплошные линии представляют собой аппроксимацию обобщенной моделью Дебая. (а) Зависимость $\tau(1/T)$ комплекса $\{[Yb(H_2O)_2][Co(CN)_6] \cdot 2H_2O\}_n$. Синяя пунктирная линия – аппроксимация высокотемпературного участка механизмом Орбаха, красная линия – аппроксимация с использованием суммы механизмов релаксации Орбаха и Рамана. (б)

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда №25-23-01012.

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА ИЗОСТРУКТУРНОГО РЯДА КОМПЛЕКСОВ Ln(III) С 3,5-ДИ-ТРЕТ-БУТИЛ-1,2-БЕНЗОХИНОН-1-МОНООКСИМОМ

В.И. Казачкова, Е.О. Черняева, С.Н. Любченко, И. Н. Щербаков

Южный федеральный университет, г. Ростов-на-Дону, Россия

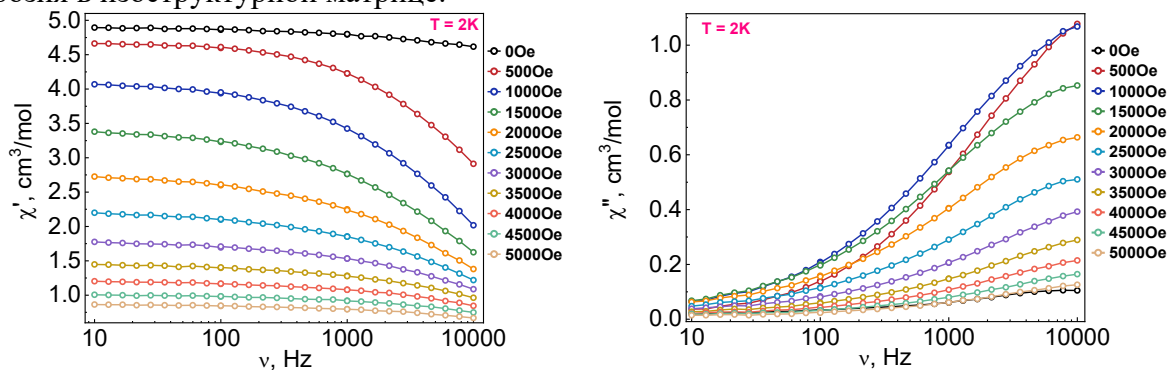
vkazachkova@sfnedu.ru

Создание мономолекулярных магнитов на основе ионов Ln(III) требует лигандов, обеспечивающих устойчивое и воспроизводимое координационное окружение 4f-иона. Этому условию отвечают о-хинонмонооксими. Образующий ими O,N-хелатный узел устойчив и позволяет получать изоструктурные серии, что открывает возможность сопоставить магнитное поведение разных 4f-ионов в рамках единого структурного ряда.

В настоящей работе получен изоструктурный ряд моноядерных комплексов состава $[\text{LnL}_3(\text{MeOH})_{3-x}(\text{H}_2\text{O})_x]$, где L - анион 3,5-ди-трет-бутил-1,2-бензохинон-1-монооксима; Ln - La, Pr, Sm, Eu, Tb, Gd, Dy, Ho, Tm, Er, Lu. Лиганд синтезирован из пирокатехина последовательным трет-бутированием, окислением до соответствующего о-хинона и конденсацией с гидроксиламином. Комплексы выделены при взаимодействии хлоридов лантаноидов с лигандом (1:3) в метаноле в присутствии триэтиламина.

По данным рентгеноструктурного анализа соединения изоструктурны на протяжении ряда. КЧ иона Ln(III) равно девяти, а координационная сфера образована тремя хелатными хиноноксиматными лигандами и тремя нейтральными O-донорными молекулами метанола и воды, соотношение которых варьирует в пределах ряда при сохранении координационного полиэдра. Состав и строение подтверждены методами ИК- и электронной спектроскопии поглощения.

Магнитные свойства изучены на примере комплекса диспрозия. Измерения динамической магнитной восприимчивости при 2 К показали рост мнимой составляющей χ'' в области высоких частот, усиливающийся при наложении внешнего поля (см. рисунок), что указывает на индуцированную полем медленную релаксацию намагниченности. Максимум χ'' не достигается в доступном частотном окне, что характерно для быстрой релаксации через квантовое туннелирование и диполь-дипольные взаимодействия. Для смещения релаксационных процессов в измеряемый диапазон запланировано получение серии образцов с диамагнитным разбавлением иона диспрозия в изоструктурной матрице.



Частотные зависимости действительной χ' (слева) и мнимой χ'' (справа) части динамической магнитной восприимчивости комплекса $[\text{DyL}_3(\text{MeOH})(\text{H}_2\text{O})_2]$ при различных значениях напряженности магнитного поля.

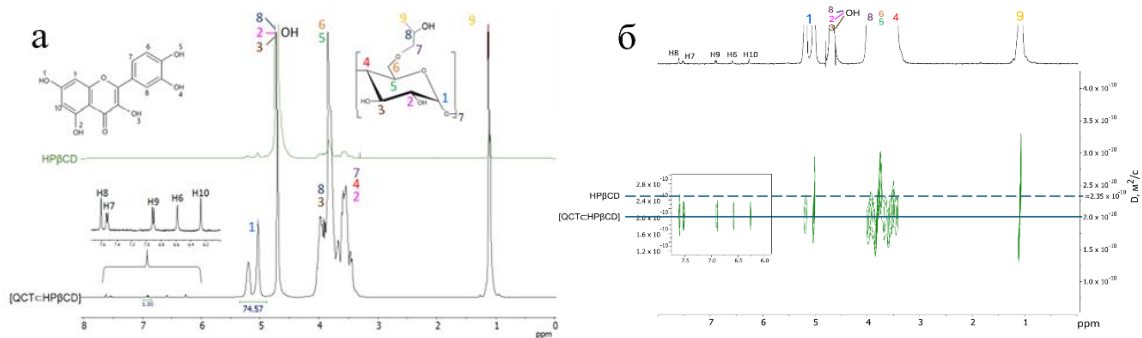
**¹H и DOSY ЯМР ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСОВ
ГИДРОКСИПРОПИЛ-β-ЦИКЛОДЕКСТРИНА
С КВЕРЦЕТИНОМ И РУТИНОМ**

Р.А. Кушнир¹, В.В. Муллоярова², Т.Р. Усачева¹, П.М. Толстой²

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

²Институт химии, Санкт-Петербургский государственный университет,
г. Санкт-Петербург, Россия
kushnir.chem@gmail.com

Циклодекстрины являются эффективными солюбилизаторами, способными образовывать комплексы включения с гидрофобными биологически активными полифенолами. Образование таких комплексов позволяет повышать растворимость и стабильность полифенолов, что представляет интерес для фармацевтики. В данной работе комплексы включения гидроксипропил-β-циклодекстрина (HPβCD) с кверцетином (QCT) и рутином (RUT) получали методом соиспарения из водных растворов HPβCD и растворов полифенолов в этаноле. Исследование структуры комплексов проводили в D₂O методом ¹H и DOSY ЯМР-спектроскопии на спектрометрах ЯМР Bruker Avance III WB (400 МГц) и Bruker Avance III (500 МГц). Сравнение спектров HPβCD и его комплексов с QCT и RUT показало изменение химических сдвигов протонов HPβCD: наибольшие изменения наблюдались для протонов H-3 и H-5/H-6, расположенных внутри гидрофобной полости макроцикла (см. рисунок 1а). Для комплекса HPβCD с QCT величины Δδ составили –0,033 и –0,021 м.д. соответственно, тогда как для комплекса HPβCD с RUT достигали –0,052 и –0,035 м.д. Наблюдаемое экранирование внутренних протонов свидетельствует о включении ароматических фрагментов полифенолов в полость HPβCD.



400 МГц (а) ¹H и 500 МГц (б) DOSY ЯМР-спектры HPβCD и [QCT-HPβCD]
(D₂O, T = 298 K).

Метод DOSY ЯМР показал снижение коэффициентов самодиффузии с $2,35 \cdot 10^{-10}$ м²/с для HPβCD до $2,00 \cdot 10^{-10}$ м²/с для комплекса [QCT-HPβCD] и до $1,94 \cdot 10^{-10}$ м²/с для комплекса [RUT-HPβCD] (см. рисунок 1б). Уменьшение коэффициента диффузии указывает на увеличение гидродинамического размера HPβCD и подтверждает формирование супрамолекулярных ансамблей HPβCD с полифенолами типа «хозяин–гость». При этом ключевым доказательством образования комплексов является совпадение коэффициентов диффузии для QCT и RUT, что свидетельствует о единой гидродинамической частице и однозначно доказывает совместное движение молекул полифенола и циклодекстрина в растворе.

Работа выполнена при поддержке государственного задания, проект № FZZW-2026-0004.

ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИЙ СЕМЬЯДЕРНЫЙ КОМПЛЕКС СМЕШАННОЙ ВАЛЕНТНОСТИ КАК ПОТЕНЦИАЛЬНЫЙ КОНТРАСТНЫЙ АГЕНТ ДЛЯ МАГНИТНО-РЕЗОНАНСНОЙ ТОМОГРАФИИ***Е.Е. Батуева^{1,2}, Л.И. Савостина^{1,2}, А.Н. Туранов²****¹Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань, Россия**²Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского ФИЦ Казанский научный центр РАН, г. Казань, Россия
kathrin200001@gmail.com*

Современная магнитно-резонансная томография (МРТ) широко использует контрастные агенты на основе комплексов гадолиния, однако их применение ограничено токсичностью и риском развития нефрогенного системного фиброза, особенно у пациентов с нарушенной функцией почек. В связи с этим активно ведутся поиски альтернативных систем, лишённых этих недостатков. Многоядерные комплексы железа рассматриваются как перспективная альтернатива гадолиний содержащим контрастным агентам для МРТ благодаря высокой биосовместимости и значительному суммарному магнитному моменту. Объект исследования является гептаядерный комплекс железа смешанной валентности $[\text{Fe(II)(CN)}_6\{\text{Fe(III)L}\}_6](\text{Cl})_2$, где L = дианион N,N'-бис[(2-гидроксифенил)метил]-4-азагептан-1,7-диамина.

Структура комплекса оптимизирована методом теории функционала плотности с использованием функционала TPSS, базисного набора def2-SVP и релятивистской поправки ZORA. Для анализа предельных спиновых конфигураций выполнены расчёты для двух значений общей мультиплетности (M): $M = 31$, соответствующей высокоспиновому состоянию шести ионов Fe(III) ($S_{\text{Fe(III)}} = 5/2$); $M = 7$, соответствующей низкоспиновому состоянию Fe(III) ($S_{\text{Fe(III)}} = 1/2$), центральный атом Fe(II) согласно литературным данным обоих случаев находится в низкоспиновом состоянии ($S_{\text{Fe(II)}} = 0$).

Для оценки МР-контрастных свойств приготовлены коллоидные растворы комплекса в додецилфосфохолине. Использование данной мицеллярной системы позволяет обеспечить растворимость гидрофобного комплекса в водной среде, что критически важно для биомедицинских приложений, а также моделирует поведение частиц в биологических жидкостях. Методом ЯМР-релаксометрии измерены времена продольной (T_1) и поперечной (T_2) релаксации протонов воды, рассчитаны релаксивности r_1 и r_2 . Полученные значения указывают на выраженное влияние соединения на поперечную релаксацию, что позволяет рассматривать данный гептаядерный комплекс как перспективную основу для новых негативных железосодержащих МР-контрастных агентов.

ИССЛЕДОВАНИЕ ОБМЕННЫХ ПРОЦЕССОВ В ПОЛИЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСАХ МЕДИ(II) С ПРОИЗВОДНЫМИ БЕНЗИМИДАЗОЛА(L)

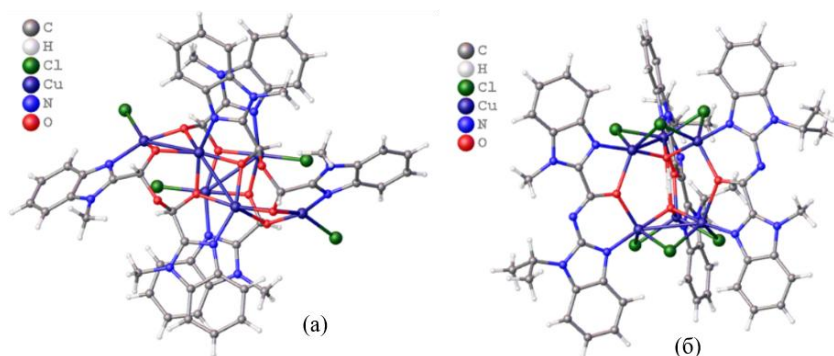
А.С. Мостовая, С.Е. Никифорова, А.С. Кубасов, Н.Н. Ефимов, Е.А. Уголкина,
Е.А. Малинина, Н.Т. Кузнецов

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, г. Москва, Россия
mostovoial@mail.ru

Систематическое исследование процессов комплексообразования меди(I) с производными бензимидазола с линкерными группами обнаружило влияние природы растворителя и исходных реагентов на состав и строение конечных продуктов. В ряду полученного семейства соединений меди(II) формируются в том числе полиядерные комплексы, а именно гексаядерного состава $[Cu_6Cl_4(BzCOO)_2\{(BzCO)_2O\}_2]$ (1) (Bz = 1-метил-1Н-бензо[d]имидазол-2-ил) и $[Cu_6(\mu_2-Cl)_6(L^{2'})_3]$ (2) ($L^{2'} = N$ -(1-изопропил-1Н-бензо[d]имидазол-2-ил)-1-метил-1Н-бензо[d]имидазол-2-карбоксамид). Полиядерные комплексы 1-2 идентифицированы методами элементного анализа, ИК- и КР-спектроскопии, рентгенофлуоресцентным методом и РСА.

Комплекс 1 сформирован двумя цепочками связей Cu–Cu (тетраядерной: 3,0561 и 2,940 Å; биядерной: 2,995 Å), связанными между собой мостиковой группой $BzCOO$, образующейся *in situ*. В тетраядерной цепочке координационные полиэдры атомов меди образованы мостиковыми атомами O от $(BzCO)_2O$; концевые атомы Cu дополнительно координируют N имидазольного цикла и Cl^- . В биядерной цепочке Cu координирует O($BzCOO$) и Cl^- (см. рисунок а).

Комплекс 2 содержит практически идентичные трёхъядерные цепочки меди, образованные мостиковыми атомами Cl и связанные тремя лигандами $L^{2'}$ (см. рис. б).



Структура комплексов 1 (а) и 2 (а)

Для обоих комплексов экспериментальные значения χT при 300 К (1,71 и 1,76 $cm^3 \cdot K / mol$) значительно ниже теоретической величины 2,27 $cm^3 \cdot K / mol$ для шести независимых ионов Cu^{2+} , что свидетельствует об антиферромагнитном характере обменных взаимодействий. Для комплекса 1 аппроксимация Кюри–Вейса даёт $C = 2,54 cm^3 \cdot K / mol$ и $\theta = -155 K$. Намагниченность при 2 К и 5 Тл составляет 0,88 μB (комплекс 1) и 2,21 μB (комплекс 2) против ожидаемых 6 μB . В комплексе 2 зафиксирована медленная магнитная релаксация, однако определение её параметров затруднено из-за выхода максимума χ'' за пределы частотного диапазона. Обменные взаимодействия в комплексе 1 выражены сильнее.

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

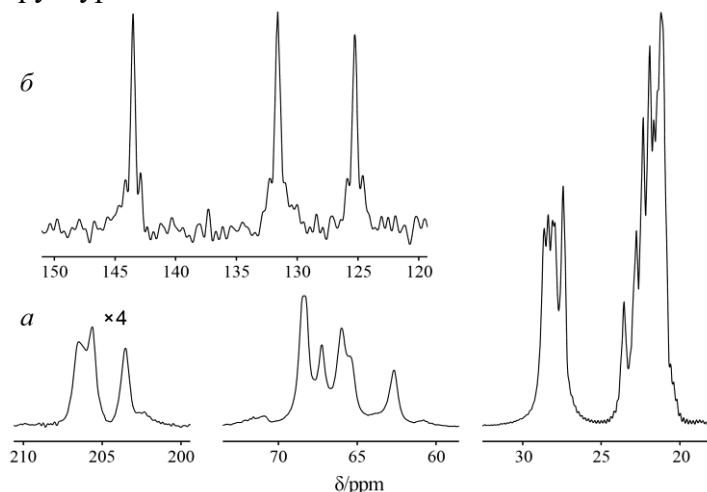
CP-MAS ЯМР (^{13}C , ^{15}N) СПЕКТРОСКОПИЯ ДИИЗОБУТИЛДИТИОКАРБАМАТА РТУТИ(II)

Т.А. Родина

*Амурский государственный университет, Благовещенск, Россия
t-rodina@yandex.ru*

Осаждением ионов ртути(II) диизобутилдитиокарбаматом натрия в водной фазе был получен и препаративно выделен комплекс состава $[\text{Hg}(\text{S}_2\text{CN}^i\text{Bu}_2)_2] \cdot [\text{Hg}_2(\text{S}_2\text{CN}^i\text{Bu}_2)_4]$ (1), кристаллическая решетка которого по данным РСА включает одновременно мооядерные и биядерные молекулы в соотношении 1:1. Соединение было дополнительно исследовано методом CP-MAS ЯМР (^{13}C , ^{15}N) спектроскопии в твердой фазе.

Спектр CP-MAS ЯМР ^{13}C (см. рисунок а) включает резонансные сигналы $>\text{NC}(\text{S})\text{S}-$, $-\text{CH}_2-$, $=\text{CH}-$ и $-\text{CH}_3$ групп $^i\text{Bu}_2\text{Dtc}$ лигандов. Область дитиокарбаматных групп, представленная тремя (1:1:1) сигналами с хим. сдвигами 206,4 м.д., 205,6 и 203,5 м.д., указывает на присутствие в структуре комплекса трех типов неэквивалентных лигандов. Множественные резонансные сигналы ^{13}C , наблюдаемые для $-\text{CH}_2-$, $>\text{CH}-$ и $-\text{CH}_3$ групп, отражают их структурную неэквивалентность в двух смежных цепях алкильных заместителей каждого из трех $^i\text{Bu}_2\text{Dtc}$ лигандов. Спектр CP-MAS ЯМР ^{15}N (см. рисунок б) в области $>\text{NC}(\text{S})\text{S}-$ групп также включает три равноинтенсивных резонансных сигнала с хим. сдвигами 143,5 м.д., 131,6 и 125,3 м.д., независимым образом подтверждая отмеченную неэквивалентность. При этом сигнал ^{15}N с $\delta = 143,5$ м.д. относится к лигандам с мостиковой функцией в составе биядерной молекулы комплекса, в то время как сигналы при 131,6 и 125,3 м.д. – к терминальным лигандам. Установленные спектральные особенности соединения полностью согласуются с данными рентгеноструктурного анализа.



Спектры CP-MAS ЯМР комплекса 1: ^{13}C (а) и ^{15}N (б).

Частота вращения образца 5,0 кГц; число накоплений 46 858 (а) и 47 518 (б).

Каждый из сигналов ^{15}N представляет собой триплет ($\sim 1:10:1$) вследствие перекрывания с двумя симметрично расположенными сателлитными линиями. Поскольку природная ртуть включает нуклид ^{199}Hg ($\gamma = 4,8457916$ МГц/Тл, $I = 1/2$), наблюдаемая мультиплетная структура является проявлением спин-спинового взаимодействия между ядрами ^{15}N и ^{199}Hg с константой $^3J(^{15}\text{N}-^{199}\text{Hg})$ около 50 Гц. Природное содержание нуклида ^{199}Hg (16,87 ат.%) определяет вклад эквидистантных сателлитных сигналов в общую интенсивность сигнала ^{15}N .

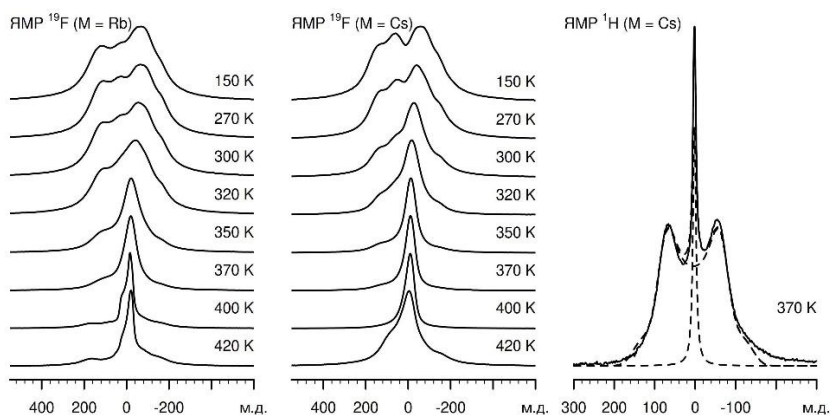
ОСОБЕННОСТИ ВНУТРЕННИХ ДВИЖЕНИЙ ВО ФТОРИДОЦИРКОНАТАХ $M_5Zr_4F_{21} \cdot 3H_2O$ ($M = Rb, Cs$) ПО ДАННЫМ ЯМР

А.Б. Слободюк, Н.А. Диденко

Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток, Россия

amru@ich.dvo.ru

Среди многообразия фторидоцирконатов особое внимание привлекают гидраты $M_5Zr_4F_{21} \cdot 3H_2O$ ($M = Rb, Cs$). Данные соединения изоморфны; их структуры образованы тетрамерными цепочечными комплексными анионами $ZrF_7-ZrF_7(H_2O)-ZrF_7(H_2O)-ZrF_6(H_2O)$. Особенностью структур является наличие в составе цепочки трех различных по составу и конфигурации Zr-полиэдров с координационными числами 7 и 8. Анионы окружены бесконечными двойными полосами из атомов Rb(Cs). По данным термогравиметрии дегидратация соединения начинается при температуре 373 (368) К с максимумом при 408 (403) К. Здесь и далее в скобках приведены значения для соединения Cs.



Спектры ЯМР ^{19}F , 1H $M_5Zr_4F_{21} \cdot 3H_2O$ при различных температурах.

Спектры ЯМР ^{19}F исследованных соединений при температурах 150-250 К имеют сложную асимметричную форму, определяющуюся структурной неэквивалентностью и наличием диполь-дипольных взаимодействий ионов фтора между собой и с катионом. Полуширина спектров составляет ~ 100 кГц. В диапазоне температур 320(270)-370 К имеет место трансформация спектров, характер которой позволяет заключить, что она связана с межлигандным обменом внутри тетрамера. При 350 и 370 К спектры могут быть разложены на широкую асимметричную и узкую, почти симметричную компоненту, что отражает сложный характер движений в анионе. Вид спектров при 400 К указывает на различия происходящих при дегидратации соединений процессов. В центре спектра соединения Rb наблюдается палаткообразная кривая, свидетельствующая о наличии трансляционной диффузии ионов фтора, при этом оставшаяся часть спектра не соответствует исходному соединению. В случае аналога с Cs спектр трансформируется в слегка асимметричную линию с полушириной 16 кГц, что говорит об отсутствии трансляционных движений фтора. При этом трансформация, отвечающая перестройке структуры, имеет место только при 420 К.

Спектры ЯМР 1H представляют собой сумму пейковских дублетов с расщеплением 51 (48) кГц и узкой лоренцевой компоненты. Интенсивность последней составляет 2 (10%), а полуширина снижается с 12 до 1 кГц в интервале 150-420 К, что позволяет предположить, что компонента принадлежит трансляционно-подвижным протонам.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки. Номер государственного задания FWFN-2025-0005.

СЕКЦИЯ

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

УСТОЙЧИВОСТЬ И СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ ЗОЛОТА(III) С 18-КРАУН-6-ЭФИРОМ И ЕГО АЗАЗАМЕЩЕННЫМИ ПРОИЗВОДНЫМИ

Г.А. Гамов

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

ggamov@isuct.ru

Краун-эфиры – молекулы, характеризующиеся повторяющимся структурным мотивом –R-O-R-R-O-R-. Они обладают центральной полостью, в которой может размещаться центральный ион, в том числе металла, образующего нестойкие комплексы с другими лигандами (например, щелочного или щелочноземельного). Чем точнее радиус катиона металла соответствует размеру этой полости, тем, как правило, более устойчивое координационное соединение образуется. Хотя эти макроциклические лиганды рассматривали в качестве потенциальных солубилизаторов малорастворимых фармацевтических соединений, их токсичность, обусловленная способностью к эффективному связыванию ионов важнейших биологических металлов, препятствует внедрению краун-эфиров в медицинскую практику. Таким образом, основными областями применения краун-эфиров остаются извлечение ценных металлов (включая золото) из растворов, либо введение в состав флуоресцентных индикаторов в качестве рецепторных групп. В настоящей работе потенциометрическим и спектрофотометрическими методами определены константы устойчивости комплексов золота(III) с такими эфирами как 18-краун-6 (далее 18C6), 1-аза-18-краун-6 (далее A18C6), 1,10-диаза-18-краун-6 (криптант [2.2], далее [2.2]), 4,7,13,16,21,24-гексаокса-1,10-диазабикло[8.8.8]гексакозан (криптант [2.2.2], далее [2.2.2]) в водном растворе (табл. 1).

Таблица

Значения констант равновесия реакции замещения хлорид-ионов в тетрахлороаурате(III) макроциклическими лигандами ($\log \beta_{Cl-L}$) A18C6, [2.2] и [2.2.2], определенные в водном растворе спектрофотометрическим[†] и потенциометрическим[‡] методами при $T = 298.2$ К, $p = 0.1$ МПа и $I \rightarrow 0$

Стехиометрический состав комплекса	18C6	A18C6	[2.2]	[2.2.2]
$[AuCl_{4-n}L]^{n-1}$	$4.52 \pm 0.04^{\dagger}$	$9.15 \pm 0.03^{\dagger\ddagger}$	$9.08 \pm 0.07^{\dagger\ddagger}$	$11.51 \pm 0.08^{\dagger\ddagger}$
$[AuCl_{4-n}HL]^n$	-	-	$12.99 \pm 0.08^{\ddagger}$	$15.90 \pm 0.10^{\ddagger}$
$[AuCl_{4-n}L_2]^{n-1}$	-	$16.37 \pm 0.09^{\ddagger}$	-	-
$[AuL_4]^{3+}$	-	-	-	$33.01 \pm 0.28^{\dagger\ddagger}$

Выводы о строении комплексов золота(III) с краун-эфирами сделаны на основании полученных электронных спектров поглощения, а также ИК- и 1H ЯМР-спектров. 18C6 и A18C6 координируются к центральному иону наружно, в то время как с криптандами [2.2] и [2.2.2] образуются комплексы включения. Азазамещение увеличивает устойчивость координационных соединений, в особенности, если в состав макроциклического лиганда вводится дополнительная эфирная цепочка.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 22-73-10009-П).

СЛОИСТЫЕ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ ДЛЯ СЕНСОРНЫХ ПРИЛОЖЕНИЙ И ФОТОНИКИ

А.С. Потанов¹, С. Юй², Миличко В.А.³, В.П. Федин¹

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

² *Северо-восточный университет, г. Шеньян, Китай*

³ *Новый университет Узбекистана, г. Ташкент, Узбекистан*

potapov@niic.nsc.ru

В работе продемонстрирована стратегия конструирования слоистых металл-органических координационных полимеров (МОКП) на основе ионов лантанидов (Tb^{3+} , Eu^{3+} , Yb^{3+} , серия НПС-1-Ln) и многоосновных органических линкеров, обеспечивающих формирование двумерных слоев, удерживаемых слабыми межмолекулярными взаимодействиями. Такое строение обуславливает возможность эффективной эксфолиации в высокоаспектные нанолисты (до 2300:1) с сохранением фотофизических свойств объемных кристаллов. МОКП демонстрируют высокую термическую и гидролитическую стабильность в широком диапазоне pH и высокий квантовый выход фотолюминесценции – до 93 % для НПС-1-Tb. Биметаллические МОКП Eu/Tb позволяют управлять цветом эмиссии в широком диапазоне путем варьирования состава, а также за счет временной модуляции, что открывает возможности для создания люминесцентных красителей для скрытой маркировки с несколькими уровнями защиты. Кроме того, на основе НПС-1-Tb создан высокочувствительный люминесцентный сенсор для обнаружения антибиотика офлоксацина (предел обнаружения 3.9 нМ) и фитотоксиканта госсипола (2.3 нМ) [1]. Дополнительно би- и триметаллические МОКП на основе Yb^{3+} , Tb^{3+} и Eu^{3+} продемонстрировали возможность ап-конверсионной люминесценции при возбуждении в NIR-I (980 нм), что позволило осуществить биовизуализацию при введении микрочастиц МОКП в желудок рыб Данио. Впервые для подобных структур зафиксирована четырехфотонная ап-конверсия при возбуждении в NIR-III (1960 нм), что расширяет спектральное окно применения материалов [2]. Также разработаны оптические волокна с интегрированными нанолистами МОКП, позволяющие получать смешанную эмиссию от красного до белого свечения и проводить микроэндоскопию *in vivo* у рыб Данио [3]. Высокая фотостабильность, низкая токсичность и возможность многократного использования делают такие системы перспективными для биомедицинской оптики.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда № 25-13-00395.

1. Yu X., Ryadun A.A., Pavlov D.I., Guselnikova T.Y., Potapov A.S., Fedin V.P. Highly Luminescent Lanthanide Metal–Organic Frameworks with Tunable Color for Nanomolar Detection of Iron(III), Ofloxacin and Gossypol and Anti-counterfeiting Applications // *Angew. Chemie Int. Ed.*, 2023, Vol. 62, e202306680.

2. Yu X., Zhou Z., Zhestkij N., Kenzhebayeva Y., Povarov S.A., Chen J., Pavlov D.I., Burzak N.A., Knyazeva A.R., Lazarev S.S., Dyachuk V.A., Potapov A.S., Sun L., Milichko V.A., Fedin V.P. Mixed-Lanthanide Metal–Organic Frameworks for Near-Infrared-I Bioimaging and Near-Infrared-III Four-Photon Upconversion // *J. Am. Chem. Soc.*, 2026, Vol. 148, P. 14197-14204.

3. Alekseevskiy P.V., Efimova A., Povarov S., Zhestkij N.A., Demakov P.A., Burzak N., Dyachuk V.A., Fedin V.P., Potapov A.S., Yu X., Milichko V.A. Fiber-Integrated Metal–Organic Framework Nanosheets for Light Emission and Microendoscopy // *ACS Appl. Nano Mater.* 2026, Vol. 9, P. 1860-1868.

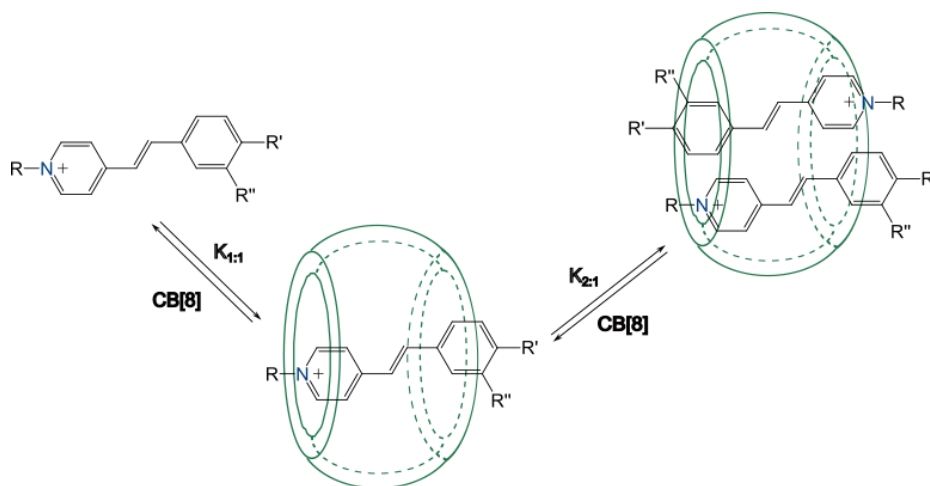
ПРЕДОРГАНИЗАЦИЯ СТИРИЛГЕТЕРОЦИКЛОВ К РЕАКЦИИ ФОТОЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ В ПРИСУТСТВИИ КАВИТАНДОВ

Н.А. Александрова, Н.А. Лобова, А.И. Ведерников

НИЦ «Курчатовский институт» КККиФ, г. Москва, Россия

lobova_n_a@mail.ru

Известно, что стирильные красители моно- и дикатионной, а также бетаиновой структуры без объёмных стерических заместителей способны образовывать димерные комплексы состава 2:1 с СВ[8] по типу *син*-«голова-к-хвосту» и в дальнейшем при облучении подвергаться реакции [2+2]-фотоциклоприсоединения с образованием единственного изомера производного циклобутана [1].



Мы проанализировали влияние стерически объёмного заместителя на протекание реакции фотоциклоприсоединения в водных растворах в присутствии кукурбит[8]урила и в кристаллической форме. Обнаружено, что введение объёмного фрагмента в молекулу стирильного гетероцикла не влияет на процесс димеризации в полости кавитанда, однако, препятствует протеканию последующей реакции фотоциклоприсоединения в димере. Предорганизация красителей в поликристаллических плёнках благодаря стекинг-взаимодействиям способствует организации димерных пар и получению циклобутана.

Работа выполнена при финансовой поддержке НИЦ «Курчатовский институт»

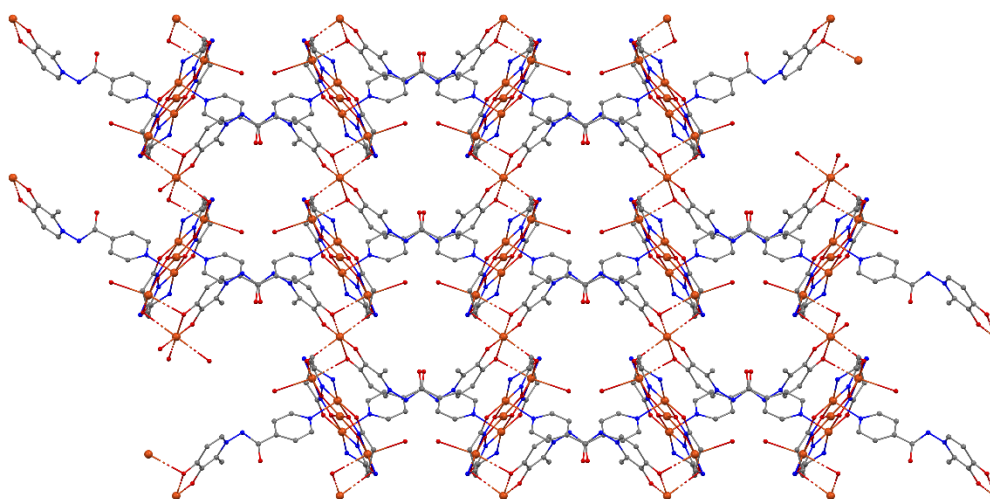
1. Gromov S. P. Photocontrolled molecular assembler based on cucurbit[8]uril: [2+2]-autophotocycloaddition of styryl dyes in the solid state and in water // Eur. J. Org. Chem. 2010, 2587–2599.

МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ДИЗАЙН БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛАМАКРОЦИКЛИЧЕСКИХ ПЕНТАМЕДНЫХ 12-МС-4 КОМПЛЕКСОВ

М.А. Каткова

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

Особый интерес в последнее время привлекает дизайн координационных полимеров на основе полиядерных металломакроциклических соединений благодаря практически неограниченным возможностям структурного дизайна новых соединений, а значит и широкому спектру функциональных свойств. Одним из наиболее интересных типов металломакроциклических комплексов являются металакрауны как неорганические аналоги органических краун-эфиров благодаря их исключительной архитектуре и потенциально уникальным свойствам. Объектами наших исследований являются β -аланингидроксиматные 12-МС-4 металакрауны, состоящие из ионов меди(II) и β -аланингидроксиматных лигандов. Наличие плоского катионного металломакроцикла $[\text{Cu}_5(\beta\text{-alaha})_4]^{2+}$ в структуре обеспечивает потенциальную возможность образования широкого спектра слабых нековалентных контактов: водородные связи, ван-дер-ваальсовы взаимодействия (см. рисунок).



Биологическая активность металакраунов определяет перспективы использования таких систем в биомедицине.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда № 23-13-00139 П.

1. Katkova M.A. et al. Coordination-driven self-assembly of pentacopper metallamacrocycles with N-(3-hydroxy-2-methyl-4-oxopyridin-1-yl)isonicotinamide units for antimycobacterial activity // Mendelev Commun 2026, V. 36, P.21-24.

2. Katkova M.A. et al , Coordination polymer based on pentacopper metallamacrocyclic units featured by 3-hydroxy-4-pyridinone ligands: synthesis, structure and biological activity // Russ J Coord Chem 2025, V. 51, P.438-446.

ПРИМЕНЕНИЕ РЕТИКУЛЯРНОГО ПОДХОДА В СИНТЕЗЕ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИХ КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ ДЛЯ РЕГУЛИРОВАНИЯ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ И СЕНСОРНЫХ СВОЙСТВ

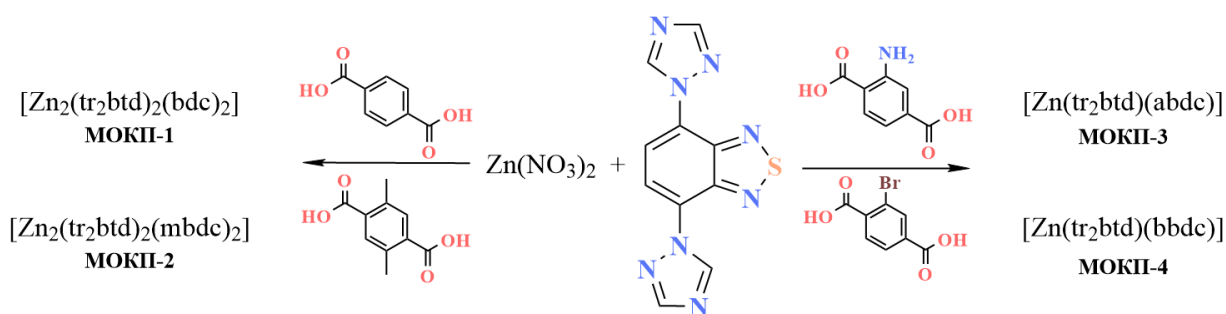
У.А. Макогон^{1,2}, Д.И. Павлов¹, А.С. Потапов¹

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

²Новосибирский Государственный университет, г. Новосибирск, Россия
ulia.makogon@gmail.com

Металл-органические координационные полимеры представляют собой один из наиболее активно развивающихся классов пористых координационных материалов благодаря возможности направленного варьирования их структуры и функциональных свойств. При использовании люминесцирующих реагентов в синтезе МОКП образующиеся соединения могут обладать люминесцентными свойствами, отличными от свойств исходных реагентов. При этом благодаря особенностям строения этого класса веществ при включении в поры или каналы полимера определённых частиц эти свойства могут изменяться. Поэтому МОКП являются ярким примером координационных соединений, для исследования которых может быть успешно использована люминесцентная спектроскопия.

В данной работе были синтезированы и изучены четыре координационных полимера, полученных на основе 4,7-дитриазолилбензотиадиазола (tr2btd): $[\text{Zn}_2(\text{tr2btd})_2(\text{bdc})_2] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (МОКП-1), $[\text{Zn}_2(\text{tr2btd})_2(\text{mbdc})_2]$ (МОКП-2, изоструктурный МОКП-1), $[\text{Zn}(\text{tr2btd})(\text{abdc})]$ (МОКП-3) и $[\text{Zn}(\text{tr2btd})(\text{bbdc})]$ (МОКП-4, изоструктурный МОКП-3), где bdc – терефталевая кислота, mbdc – 2,5-диметилтерефталевая кислота, abdc – 2-аминотерефталевая кислота, bbdc – 2-бромтерефталевая кислота. Полимеры были получены с использованием ретикулярного подхода: синтез проводился в одинаковых условиях с использованием структурных изомеров терефталевой кислоты в качестве со-лиганда. При этом изоструктурные полимеры обладают различными люминесцентными свойствами: например, максимумы собственной эмиссии расположены при 476 и 380 нм. Кроме того, различаются и люминесцентные отклики на катионы металлов. Так, у суспензий МОКП-1 и МОКП-2 в этаноле отличаются интенсивности откликов на одни и те же катионы: для МОКП-2 наблюдается более значимое (более чем в 2 раза) увеличение интенсивности люминесценции в присутствии трёхзарядных катионов (Al^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+}).

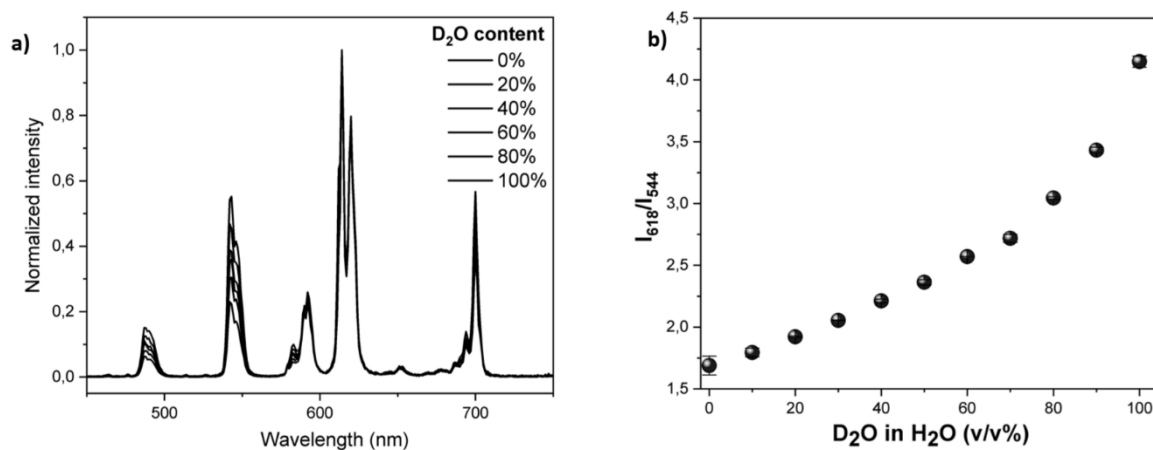


Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 25-73-00256

МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИЙ КООРДИНАЦИОННЫЙ ПОЛИМЕР НА ОСНОВЕ БИС(ПИРАЗОЛ-1-ИЛ)МЕТАН - 4,4'-ДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ ДЛЯ ДЕТЕКТИРОВАНИЯ ТЯЖЕЛОЙ ВОДЫ**А.И. Нестерова, А.С. Потапов, В.П. Федин***Институт неорганической химии им. Николаева СО РАН, г. Новосибирск, Россия**nesterova@niic.nsc.ru*

Тяжелая вода (D_2O) играет ключевую роль в качестве замедлителя нейтронов и теплоносителя в ядерных реакторах, однако обнаружение примесей D_2O в H_2O (и наоборот) представляет собой сложнейшую технологическую задачу из-за практически идентичных физико-химических свойств. Одним из методов оптического детектирования тяжелой воды является использование координационных соединений лантанидов. Ионы редкоземельных металлов имеют большие координационные числа и способны координировать молекулы воды, особенно чувствительны к замене H_2O на D_2O , что приводит к усилению люминесценции.

В настоящей работе был получен биметаллический координационный полимер на основе европия и тербия с формулой $[(Eu_{0.1}Tb_{0.9})_2(H_2O)_3(L)_3] \cdot MeCN \cdot (H_2O)_2$ (H_2L =бис(пиразол-1-ил)метан - 4,4'-дикарбоновая кислота). Были исследованы люминесцентные и сенсорные свойства металл-органического координационного полимера по отношению к D_2O в H_2O (0–100%). Показано, что при изменении содержания D_2O в смеси H_2O/D_2O происходит перераспределение интенсивностей люминесценции Eu^{3+} и Tb^{3+} , сопровождаемое хорошо различимым изменением цвета свечения (см. рисунок 1). Чувствительность материала обусловлена обменом гостевых и координационных молекул воды и различиями колебательной релаксации в средах H_2O и D_2O . Благодаря уменьшению безызлучательной дезактивации в присутствии D_2O наблюдается усиление люминесцентного отклика.



(а) Спектры люминесценции суспензий МОКП в смесях H_2O/D_2O в различных соотношениях (λ_{ex} 250); (b) кривая изменения отношения интегральной интенсивности ($I_{618\text{ nm}}/I_{544\text{ nm}}$) в различных объемных соотношениях.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 25-43-02029

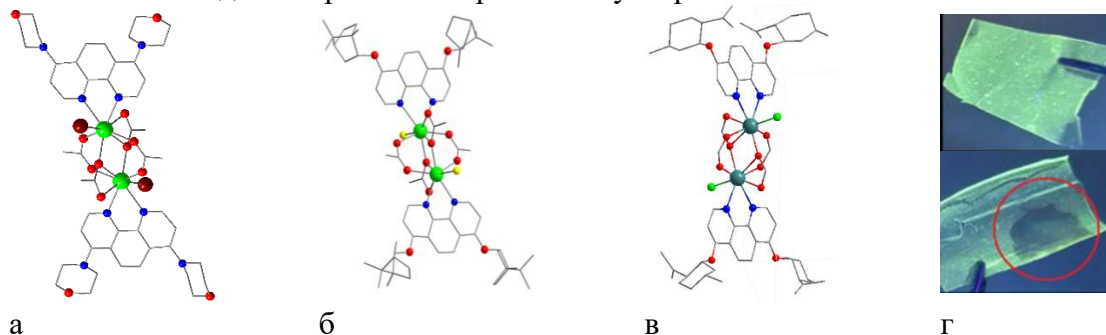
СТРОЕНИЕ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИХ КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ТЕРБИЯ(III) И 4,7-ДИЗАМЕЩЕННЫХ 1,10-ФЕНАНТРОЛИНОВ

А.А. Овчинникова, П.А. Демаков
ИИХ СО РАН, г. Новосибирск, Россия
a.ovchinnikova5@g.nsu.ru

1,10-Фенантролин (phen) – широко распространенная антенна-фотосенсибилизатор для усиления люминесценции ионов Ln^{3+} в комплексах. Введение в фенантролиновый скелет дополнительных заместителей, в том числе полярных, крупных или хиральных, позволяет создавать новые адсорбционные центры для молекул различной природы.

В ходе работы синтезированы и охарактеризованы шесть новых МОКП на основе Tb^{3+} с формулами $[\text{Tb}_2(\text{dmphen})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{chdc})_3] \cdot 2\text{DMF}$ (1) (dmphen = 4,7-диметил-1,10-фенантролин; DMF = N,N-диметилформамид), $[\text{Tb}_2(\text{dmphen})_2(\text{NO}_3)_2(\text{chdc})_2] \cdot 2\text{DMF}$ (2); $[\text{Tb}_2((-)\text{-L1})_2\text{Cl}_2(\text{chdc})_2] \cdot 8\text{DMF} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (3) (L1 = 4,7-диборнеол-1,10-фенантролин), $[\text{Tb}_2((+)\text{-L1})_2\text{Cl}_2(\text{chdc})_2] \cdot 4\text{DMA} \cdot 2.115\text{H}_2\text{O}$ (4); $[\text{Tb}_2(\text{L2})_2\text{Br}_2(\text{chdc})_2]$ (5) (L2 = 4,7-ди(N-морфолил)-1,10-фенантролин), $[\text{Tb}_2(\text{L3})_2\text{Cl}_2(\text{chdc})_2]$ (6) (L3 = 4,7-ди(-)-изоплюгол-1,10-фенантролин). 3 и 6 кристаллизуются в хиральных пространственных группах $P-1$ и $P2_1$.

Исследованы люминесцентные свойства соединений 2, 5 и 6. Показана возможность детектирования нитробензола и его метилированных производных в микромолярном диапазоне с помощью 2. Получены люминесцентные плёнки на основе поливинилового спирта (ПВС) и 5, где ПВС служит матрицей, стабилизирующей люминофор. Плёнки 5@ПВС демонстрируют быстрый (2 минуты) люминесцентный отклик на ионы Fe^{3+} . Хиральное 6 имеет характерную для Tb^{3+} зеленую фосфоресценцию ($\tau_1 = 603$ мс) и высокую пористость ($V_{\text{своб}} = 29\%$), что открывает перспективы энантиоселективного детектирования хиральных субстратов.



Биядерный блок на основе Tb(III) в 5 (а), 2 (б), и 6 (в), фотографии плёнок 5@ПВС до и после нанесения капли раствора Fe^{3+} (г).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда № 26-13-00002.

1. Ovchinnikova A. A. et al. Structures and Luminescent Sensing Properties of Terbium Metal–Organic Frameworks with Methyl-Decorated Phenanthroline Ligand // Crystals., 2024., Т. 14., № 12., С. 1026.

2. Ovchinnikova, A.A. et al. Synthesis and Structure of Terbium(III) Metal–Organic Frameworks Based on *trans*-1,4-Cyclohexanedicarboxylic Acid and Borneol-Substituted Phenanthroline // J. Struct. Chem., 2025., Т. 66, №11., С. 2309–2320.

3. Ovchinnikova A. A. et al. Synthesis, Structure, and Investigation of Terbium (III) Luminescent Metal–Organic Framework Based on (N-Morpholy)l-Functionalized 1, 10-Phenanthroline // Crystals., 2025., Т. 15., № 10., С. 906.

СИНТЕЗ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КООРДИНАЦИОННОГО ПОЛИМЕРА НА ОСНОВЕ 1-(ПИРАЗОЛ-4-ИЛ)-1,2,3-ТРИАЗОЛ-4-КАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ И ХЛОРИДА ЕВРОПИЯ

А.В. Осипов, А.С. Помапов

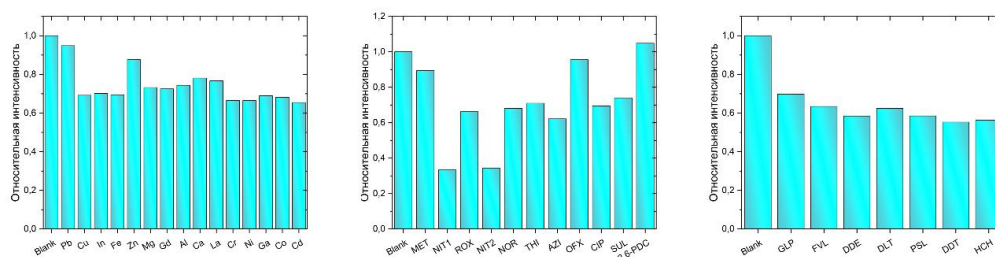
Институт неорганической химии СО РАН, г. Новосибирск, Россия

osipov@niic.nsc.ru

Металл-органические координационные полимеры (МОКП) – уникальный класс кристаллических соединений, состоящих из катионов металлов и органических лигандов. В последнее время активное развитие получила область люминесцентных МОКП, применяемых для создания светоизлучающих устройств, защиты от подделок и люминесцентного детектирования токсичных и опасных для здоровья человека соединений, таких как катионы тяжелых металлов, антибиотики и пестициды [1,2].

Люминесцентные свойства МОКП могут быть обусловлены как фотоактивными органическими лигандами, так и координационно связанными люминесцентными ионами металлов, такими как ионы лантаноидов (прежде всего Eu^{3+} и Tb^{3+}). К преимуществам использования ионов лантаноидов для люминесцентного детектирования можно отнести их длительное время жизни, узкополосное и характерное излучение, высокую чувствительность эмиссии от их координационного окружения и увеличение интенсивности люминесценции за счет эффекта «антенны».

Так, на основе хлорида европия(III) и 1-(пиразол-4-ил)-1,2,3-триазол-4-карбонической кислоты был синтезирован и охарактеризован трехмерный координационный полимер состава $[\text{Eu}(\text{LH})_2\text{Cl}]$. Для этого полимера были исследованы люминесцентные свойства в твердом виде и люминесцентный отклик его суспензии в этаноле на присутствие катионов металлов, антибиотиков и гербицидов (см. рисунок 1). В присутствии большинства аналитов наблюдается уменьшение интенсивности люминесценции, наибольшее из которых – в присутствии антибиотиков нитрофуранового ряда.



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 25-13-00395.

1. X. Yu, et al. Highly Luminescent Lanthanide Metal-Organic Frameworks with Tunable Color for Nanomolar Detection of Iron(III), Ofloxacin and Gossypol and Anti-counterfeiting Applications // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2023, 62, № 35, e202306680.

2. Pavlova V.V., et al. Zinc(II) 2D Coordination Polymer With Terephthalate and 4,6-Bis(Imidazol-1-yl)-2,1,3-Benzoxadiazole Linkers as a Selective Luminescent Probe for Gallium(III) Cations // *Appl Organomet Chem.* 2025, 39, № 3, e70091.

**ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СЕНСОРНЫЙ ОТКЛИК
МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИХ КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ
НА ОСНОВЕ ЦИНКА И ПРОИЗВОДНОГО 2,1,3-БЕНЗОТИАДИАЗОЛА**

В.А. Поленников, Е.Р. Дудко

*Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН, г. Новосибирск, Россия
v.polennikov@g.nsu.ru*

Металл-органические координационные полимеры (МОКП) – это координационные соединения, построенные из ионов или кластеров металлов, соединенных в полимерную структуру органическими лигандами. Эти материалы находят широкое применение в адсорбции газов и жидкостей, катализе, в качестве газоразделительных мембран.

Особый интерес представляют люминесцентные МОКП – они способны выступать индикаторами для обнаружения широкого круга аналитов, включая катионы и анионы, а также различные токсичные вещества. Среди главных достоинств таких сенсоров – избирательность, скорость анализа и возможность регенерации образца.

Один из наиболее популярных путей создания люминесцентных МОКП – введение в их состав органических флуорофорных линкеров. В качестве которых могут выступать производные 2,1,3-бензохалькогендиазолов. Эти соединения обладают интенсивной эмиссией и способны менять свои фотолюминесцентные свойства (интенсивность люминесценции или положение максимума эмиссии) при взаимодействии с различными аналитами.

В представленной работе для построения новых МОКП применяется ранее не описанный лиганд – 4,7-ди(3-карбоксипиразол-1-ил)-2,1,3-бензотиадиазол (H_2L). Используя данное производное 2,1,3-бензотиадиазола, нитрат цинка и различные N-донорные лиганды были синтезированы и охарактеризованы новые люминесцентные металл-органические координационные полимеры: $[Zn(DMF)(L)] \cdot DMF$, $[Zn(bpy)(L)]$, $[Zn(H_2O)(bpy)(L)]$.

Для $[Zn(DMF)(L)] \cdot DMF$ и $[Zn(bpy)(L)]$ также были изучены различные люминесцентные свойства, а именно получены спектры возбуждения и эмиссии, квантовые выходы, времена жизни возбуждённого состояния (3 и 7 наносекунд соответственно), а также изменение интенсивности люминесценции в присутствии ионов металлов, анионов и некоторых антибиотиков и пестицидов, по результатам чего было выяснено, что данные МОКП демонстрируют значительное увеличение интенсивности люминесценции в присутствии фосфатов и арсенатов. Для $[Zn(DMF)(L)] \cdot DMF$ были также определены времена отклика и пределы обнаружения для анионов $H_2AsO_4^-$ ($LOD = 0,4 \mu M$), $HAsO_4^{2-}$ ($LOD = 0,3 \mu M$).

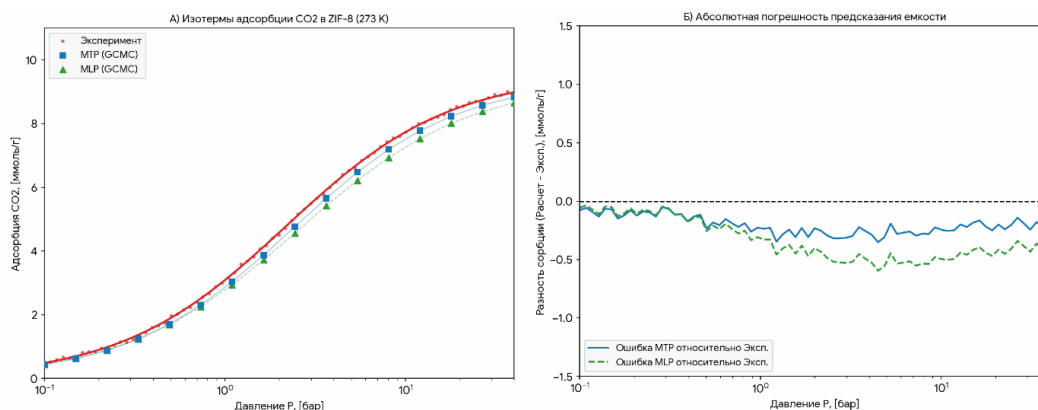
ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ
МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИХ КАРКАСОВ.*Е.С. Филимонов, В.А. Волынкин**Кубанский Государственный Университет, г. Краснодар, Россия**efilim2@mail.ru*

Современное развитие химической промышленности остро нуждается в создании новых высокоэффективных материалов для хранения, концентрирования и разделения газов и жидкостей. Традиционные сорбенты, такие как активированные угли, цеолиты, силикагели и т.д. во многом исчерпали свой потенциал. В связи с этим колоссальный интерес представляют металлорганические каркасные структуры (МОК). Это гибридные пористые материалы, состоящие из органических линкеров, которые скрепляют между собой ионы металлов или металлические кластеры. Их уникальность заключается в крайне высокой площади поверхности (до 7000 м²/г) и наличии строго упорядоченных пор.

Несмотря на десятки тысяч различных синтезированных МОК, существует серьезная проблема для их теоретического описания. Классические методы квантовой механики, такие как DFT, оказываются очень «дорогими» из-за того, что металлорганические каркасы содержат сотни и более атомов в элементарной кристаллической решетке. По этой причине для изучения МОК все более интересными становятся машинно-обучаемые силовые поля, при использовании которых становится доступным моделирование огромных систем (включающих в себя вплоть до нескольких миллионов атомов) для изучения их физико-химических свойств, поскольку зависимость вычислительных затрат от количества атомов в системе становится линейной (благодаря локальной аппроксимации).

Для оценки точности разработанных теоретических подходов было проведено сопоставление экспериментальных данных по адсорбции диоксида углерода в каркасе ZIF-8 при температуре 273 К с результатами атомистического моделирования методом Монте-Карло в большом каноническом ансамбле (GCMC). В качестве дескрипторов межатомного потенциала энергии межмолекулярного взаимодействия были протестированы два типа расчетных моделей: MLP и МТР.

Несмотря на зафиксированные отклонения, максимальная относительная ошибка предсказания для обеих моделей не превышает 5-6 % от предельной емкости сорбента, что подтверждает высокую прогностическую способность разработанных GCMC-схем (см рисунок).



СИНТЕЗ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СЕНСОРНЫЕ СВОЙСТВА МОКП ZN(II) НА ОСНОВЕ 4,7-ДИ(ТРИАЗОЛ-1-ИЛ)-2,1,3-БЕНЗОКСАДИАЗОЛА

Д.А. Юкляева^{1,2}, В.В. Павлова¹, А.С. Потапов¹

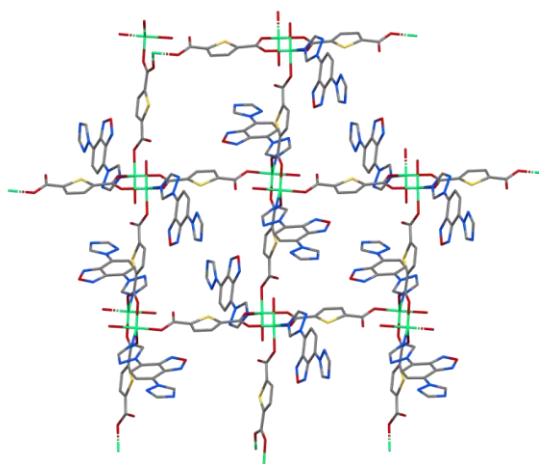
¹Институт неорганической химии им. А.В.Николаева СО РАН, г. Новосибирск, Россия

²Новосибирский Государственный университет, г. Новосибирск, Россия

0619610d@gmail.com

Металл-органические координационные полимеры представляют собой один из наиболее активно развивающихся классов пористых координационных материалов благодаря возможности направленного варьирования их структуры и функциональных свойств. При использовании люминесцирующих реагентов в синтезе МОКП образующиеся соединения могут обладать люминесцентными свойствами, отличными от свойств исходных реагентов. При этом благодаря особенностям строения этого класса веществ при включении в поры или каналы полимера определённых частиц эти свойства могут изменяться. Поэтому МОКП являются ярким примером координационных соединений, для исследования которых может быть успешно использована люминесцентная спектроскопия.

В данной работе нами был синтезирован координационный полимер цинка на основе 4,7-ди(1,2,4-триазол-1-ил)-2,1,3-бензоксадиазола (4,7-tr₂bod) и 2,5-тиофендикарбоновой кислоты (H₂tdc) состава [Zn(4,7-tr₂bod)(tdc)H₂O]_n (МОКП-1). По данным рентгеноструктурного анализа МОКП-1 представляет собой двумерный полимер. Соседние ионы цинка связаны друг с другом анионами тиюфендикарбоновой кислоты, при этом одна из карбоксильных групп координирована монодентатно, а другая - бидентатно. При этом образуются полимерные цепочки, которые связываются мостиковыми молекулами 4,7-tr₂bod в слоистую структуру. Показано, что МОКП-1 обладает яркой люминесценцией с максимумом эмиссии при 490 нм. Исследование люминесцентных сенсорных свойств показало, что МОКП-1 проявляет люминесцентный отклик в виде тушения эмиссии в присутствии противомикробных препаратов – нитрофуразона и нитрофурантоина, а также в присутствии фитотоксиканта госсипола.



Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 25-73-00327

МОДИФИКАЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ЛИГАНДОВ КАК СПОСОБОВ НАСТРОЙКИ СЕНСОРНЫХ СВОЙСТВ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ МОКП

А.С. Быкова^{1,2}, Д.И. Павлов¹, А.С. Потапов¹

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

²Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, г. Новосибирск, Россия
a.bykova3@g.nsu.ru

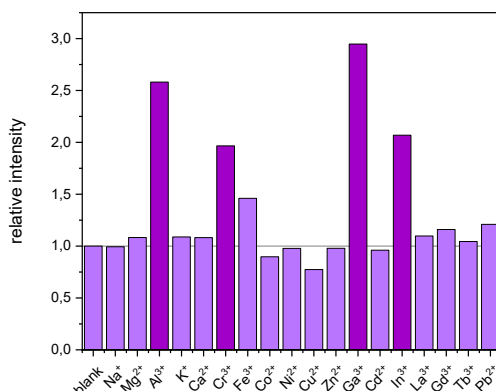
Производные 2,1,3-бензотиадиазола представляют собой уникальный класс органических люминесцентных лигандов, представляющих большой интерес для создания люминесцентных металл-органических координационных полимеров (МОКП).

Использование производных 2,1,3-бензотиадиазола привносит в МОКП выраженные фотофизические свойства и обеспечивает высокие квантовые выходы за счет эффективного внутримолекулярного переноса заряда. Кроме того, остаток 2,1,3-бензотиадиазола является полярным фрагментом, склонным к взаимодействию с электроноизбыточными частицами.

Введение и модификация различных заместителей в молекуле 2,1,3-бензотиадиазола может оказывать влияние на эмиссионные свойства МОКП, что дает возможность тонко настраивать люминесцентные характеристики МОКП через дизайн донорных групп.

В данной работе исследовались новые производные 2,1,3-бензотиадиазола в качестве лигандов. Одним из новых соединений является 4,7-ди(3-метил-1,2,4-триазол-1-ил)-2,1,3-бензотиадиазол (*mtr*₂*btd*), аналог ранее изученного 4,7-ди(1,2,4-триазол-1-ил)-2,1,3-бензотиадиазола (*tr*₂*btd*). Оказалось, что введение метильных групп в триазольный фрагмент приводит к значительному увеличению (68% для *mtr*₂*btd*, 33% для *tr*₂*btd*). С использованием этого лиганда были синтезированы МОКП состава [Zn(*mtr*₂*btd*)(1,4-bdc)] (МОКП-1) и [Zn(*mtr*₂*btd*)(2,2'-btdc)] (МОКП-2).

Для МОКП-1 и МОКП-2 был исследован люминесцентный отклик на различные аналиты: катионы металлов, анионы, антибиотики, пестициды. Оказалось, что МОКП-1 проявляет отклик в виде разгорания эмиссии на присутствие в растворе катионов алюминия, железа, хрома, галлия, индия. Для этих катионов изучены концентрационные зависимости интенсивности эмиссии и проведено сравнение с аналогичным соединением на основе *tr*₂*btd*.



Интенсивность эмиссии суспензии одного из полученных МОКП в присутствии различных катионов.

ИНТЕРМОЛЕКУЛЯРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ДЛЯ ИММОБИЛИЗАЦИИ БИОАКТИВНЫХ КОМПОНЕНТОВ

О.В. Салищева, Ю.В. Тарасова

*Кемеровский государственный университет, г. Кемерово, Россия
onh@kemsu.ru*

Большой интерес исследователей всего мира связан с сохранением или повышением стабильности биологически активных соединений (БАВ) в виде моно- или многокомпонентных смесей гидрофильных или липофильных веществ, выделенных из растительного сырья.

Инкапсулирование биоактивных компонентов внутри интермолекулярных комплексов применяется как стратегия эффективной доставки биоконфонов в живой организм [1]. Альгинат натрия и хитозан являются наиболее часто используемыми анионными и катионными, соответственно, полиэлектролитами для инкапсуляции биологически активных соединений.

В работе исследована возможность введения липофильных биоконфонов (на примере растительных масел) в систему альгинат/хитозанного интермолекулярного комплекса. Интермолекулярные комплексы синтезированы путем взаимодействия между альгинатом натрия и хитозаном в присутствии комплексообразующих ионов. Процесс комплексообразования ионов кальция с полисахаридами приводит к образованию мостиков между донорными атомами кислорода карбоксильных групп одного связующего агента и донорными атомами азота аминогрупп другого. При введении в систему до образования гидрогеля липофильных биоактивных компонентов (масляных экстрактов растительного сырья) происходит инкапсулирование БАВ в смешанную систему альгинат/хитозан за счет эмульсионного и ионного гелеобразования. Введение биоактивных компонентов в матрицу интермолекулярных гидрогелевых комплексов доказано методом ИК-спектроскопии. Присутствие пиков и широких полос без изменения их формы и положения в спектрах самого экстракта и гидрогеля подтверждает включение липофильных компонентов без химического взаимодействия между альгинат/хитозановым интермолекулярным комплексом и БАВ.

Использование биосовместимых и биоразлагаемых полимеров для иммобилизации биоактивных компонентов дает ряд преимуществ, а именно, защиту БАВ от действия факторов окружающей среды и физиологических агентов, повышение биодоступности, контролируемое и пролонгируемое высвобождение активного соединения из матрицы геля.

1. Colin C., Akpo E., Perrin A., Cornu D., Cambedouzou J. Encapsulation in Alginates Hydrogels and Controlled Release: An Overview // *Molecules*. 2024. V.29(11). P.2515.

**СПЕКТРОФОТОМЕТРИЯ И ИЗОТЕРМИЧЕСКАЯ КАЛОРИМЕТРИЯ
ТИТРОВАНИЯ КАК ВЗАИМНО ДОПОЛНЯЮЩИЕ МЕТОДЫ
ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕРМОДИНАМИКИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ
С УЧАСТИЕМ МАКРОЦИКЛОВ В РАСТВОРАХ**

Т.Р. Усачева^{1}, Н.Н. Куранова¹, Э.С. Раббаниева², А.Р. Курбангалиева²*

*¹Ивановский государственный химико-технологический университет,
факультет неорганической химии и технологии, Иваново, Россия,*

²Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия

oxi@isuct.ru

Термодинамические параметры взаимодействий в растворах представляют научную ценность для оценки реакционной способности молекул и ионов, а также практически важны при разработке химических технологий на основе этих взаимодействий. Несмотря на прогресс в области химического приборостроения и наличие высокочувствительного научного оборудования, вопрос получения надежных термодинамических параметров реакций комплексообразования в растворах остается открытым. Особенно это касается исследовательских задач, которые сопровождаются ограничением растворимости реагентов в выбранных для исследования средах, необходимостью использования низких концентраций реагентов, а также низкой устойчивостью образующихся комплексов. В подобных ситуациях использование различных взаимно дополняющих инструментальных методов позволяет получить максимально надежные термодинамические параметры комплексообразования. Примером подобного совмещения могут быть методы спектрофотометрического титрования и изотермической калориметрии титрования. В данной работе на примере комплексообразования тиа-краун-эфиров с ионами серебра(I) показана возможность использования этих методов. С этой целью исследована реакционная способность ряда новых тиа- и оксатиамакроциклов на основе 2(5H)-фуранона по отношению к ионам серебра(I) в этаноле и в ДМСО. Проведено обобщение полученных результатов с имеющимися в литературе термодинамическими параметрами комплексообразования краун-эфиров с ионами серебра в неводных растворителях.

Для определения констант устойчивости комплексов методом спектрофотометрии использовали двухлучевой спектрофотометр UV-1800 («Schimadzu», США) в диапазоне длин волн 250-500 нм и оптических плотностей 0-4 отн. ед. Тепловые эффекты образования комплексных частиц были определены методом изотермической калориметрии титрования на калориметре ТАМ III (TA Instruments, США), оснащенной ячейкой титрования. Термохимические данные были использованы для расчета констант устойчивости комплексов, изменения энтальпии и энтропии комплексообразования. Константы устойчивости комплексов, полученные при обработке результатов спектрофотометрического и калориметрического титрований, удовлетворительно согласуются между собой. При используемых концентрационных условиях образуются низко устойчивые энтальпийно и энтропийно стабилизированные комплексы состава 1:1, которые характеризуются низкой экзотермичностью комплексообразования. Энтропийный вклад в изменение энергии Гиббса комплексообразования преобладает над энтальпийным. Выявлена селективность некоторых макроциклов по отношению к ионам серебра.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования (проект FZZW-2026-0004).

ИССЛЕДОВАНИЕ БИОАКТИВНОСТИ КОМПЛЕКСА БРОМФЕНАЦИЛЬНОГО ПРОИЗВОДНОГО ПУРПУРИНА С β -ЦИКЛОДЕКСТРИНОМ ОТНОСИТЕЛЬНО *STAPHYLOCOCCUS AUREUS*

Т.В. Харламова¹, Д.А. Габдракипов^{1,2}, Ю.А. Шаповалов², Р.Б. Сейдахметова¹

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

²Казахский национальный университет им. аль-Фараби, г. Алматы, Казахстан
tv_kharlamova@mail.ru

Направленная функционализация природных соединений является одним из трендов современной органической химии. В данном контексте привлекательными объектами исследования являются производные антрахинона для которых выявлен широкий спектр фармакологической активности, включающей противоопухолевую, противовоспалительную, противомикробную, антиоксидантную и др. [1,2].

Известно, что для ряда производных плохая биодоступность и пониженная биоактивность, обусловленные плохой растворимостью, является органичивающим фактором в исследованиях. Изучение супрамолекулярных систем на основе комплексов включения с циклодекстринами открывают широкие перспективы для создания коммерческих препаратов с улучшенной фармакокинетикой: повышенной растворимостью, биодоступностью, стабильностью и сниженной токсичностью [3]. Ранее, в рамках данного направления получен комплекс включения β -циклодекстрина с бромфенацильным производным 1,2,4-тригидроксиантрахинона (пурпурина) [4].

Оценка антимикробной активности полученного комплекса проводилась в отношении штамма грамположительных бактерий *Staphylococcus aureus* ATCC 6538 методом диффузии в агар [5]. Культуры выращивались на жидкой среде при температуре от 30 до 35 °С в течение 18-20 часов. Посевы инкубировали при 37 °С, учет растущих культур проводили через 24 часа. Образец испытывали в трех параллельных опытах. Согласно полученным данным для исходного производного в концентрации 1 мг зона ингибирования составила $16 \pm 0,1$; а для комплекса – $19 \pm 0,1$. Эти результаты показывают, что комплекс обладает умеренно выраженным противомикробным действием в эксперименте *in vitro* в отношении грамположительных бактерий *Staphylococcus aureus* ATCC 6538

1. Li Y., Jiang J.G. Health functions and structure-activity relationships of natural anthraquinones from plants. //Food Funct. 2018 Dec 13;9(12):6063-6080. doi: 10.1039/c8fo01569d.

2. Singh J, Hussain Y, Luqman S, Meena A. Purpurin: A natural anthraquinone with multifaceted pharmacological activities. Phytother Res. 2021 May;35(5):2418-2428. doi: 10.1002/ptr.6965.

3. Kali G, Haddadzadegan S, Bernkop-Schnürch A. Cyclodextrins and derivatives in drug delivery: New developments, relevant clinical trials, and advanced products. Carbohydr Polym. 2024 Jan 15;324:121500. doi: 10.1016/j.carbpol.2023.121500.

4. Харламова Т.В. Получение и спектральные исследования комплекса включения с β -циклодекстрином. // Материалы XVI Международной конференции «Спектроскопия координационных соединений», г. Туапсе, 16–21 сентября 2019 г.

5. Навашин С.М., Фомина И.П. Рациональная антибиотикотерапия (Справочник). М.: Медицина. 1982., 496 с.

НОВЫЕ ВОДОРАСТВОРИМЫЕ ИМИДАЗОЛИЙ СОДЕРЖАЩИЕ МЕТАЛЛОФТАЛОЦИАНИНЫ: СИНТЕЗ, ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ И ФОТОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Д.В. Хотянович, А.В. Зиминов, Р.Н. Рябцева, К.А. Форсова

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), г. Санкт-Петербург, Россия

dima_hal@bk.ru

Водорастворимые катионные металлофталочианины привлекают большое внимание в связи с потенциальным использованием в качестве фотосенсибилизаторов для антимикробной фотодинамической терапии. Ранее нами были синтезированы катионные фталонитрилы, содержащие имидазольные гетероциклы [1]. Новые водорастворимые катионные фталочианины цинка и индия с имидазольсодержащими заместителями, были синтезированы методом прямой циклотетрамеризации кватернизованных фталонитрилов (см. рисунок). Этот подход обеспечивает эффективный и простой путь получения тетракатионных фталочианинов, позволяя избежать неполной кватернизации, которая возможна при традиционном алкилировании замещенных фталочианинов [2].



В среде ДМСО и в воде с добавлением 0,1 % Тритон Х-100 были изучены склонность полученных комплексов к агрегации, а также их фотофизические и фотохимические свойства. Оба комплекса продемонстрировали низкую склонность к агрегации при концентрациях до 15×10^{-6} М, интенсивное поглощение в красной области спектра (680–694 нм) и способность генерировать синглетный кислород с квантовым выходом от 0,43 до 0,65. Эти результаты свидетельствуют о том, что синтезированные комплексы являются перспективными фотосенсибилизаторами для фотодинамической терапии и фотодинамической антимикробной химиотерапии.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки РФ (госзадание FSEN-2026-0003).

1. Зиминов А.В., Форсова К.А., Шершнева С.М., Хотянович Д.В., Рамш С.М. Катионные имидазольсодержащие фталонитрилы: новые полупродукты для синтеза водорастворимых металлофталочианинов // Известия СПбГТИ(ТУ). 2025, №75(101), С. 51-55.

2. A.V. Ziminov, K.A. Forsova, D.V. Khotianovich, A.A. Borisenkova, S.M. Ramsh. Novel cationic metal phthalocyanines bearing imidazolium containing substituents: synthesis, photophysical and photochemical properties // In press.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА ФОРМИАТА НЕОДИМА(III) НА СТРУКТУРУ И МОРФОЛОГИЮ НАНОЧАСТИЦ Nd_2O_3

Е.П. Цыганок, В.А. Волынкин

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

Оксиды редкоземельных элементов обладают важными физическими и химическими свойствами, например, они могут быть использованы для каталитических превращений углеводородов, как перспективные материалы для высокоэффективных фосфоров и т.д. [1]. Выбор формиата в качестве прекурсора для получения оксида обуславливается тем, что при его термическом разложении все побочные продукты летучи и не загрязняют целевой продукт.

В рамках данной работы было изучено влияние условий синтеза на структуру формиата неодима(III) и морфологию частиц получаемого из него оксида.

Для проведения серии синтезов выбран сольвотермальный метод. Источник металла – $\text{NdCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, используемые растворители – ДМФА и смесь ДМФА : вода (1 : 1); температуры от 120 до 160 °С. Также изучалось влияние добавления в реакционную среду β -циклодекстрина, лимонной кислоты и аланина.

Использование ДМФА и его смеси с водой в качестве растворителя привело к *in situ* генерации муравьиной кислоты, которая взаимодействует с ионами Nd^{3+} с образованием безводного $\text{Nd}(\text{HCOO})_3$ с выходами 84 – 98%. Изменение температуры и добавление вышеуказанных веществ не оказало влияния на конечный продукт. Структура всех синтезированных соединений идентична и подтверждена данными ИК-спектроскопии, рентгенофазового и термического анализа.

Исследование методом РЭМ и анализ полученных микрофотографий (см. рисунок 1 – 2) показывают, что морфология частиц находит значительные отличия, как между формиатами, так и между оксидами неодима(III), что указывает на зависимость морфологии указанных частиц от условий их синтеза.

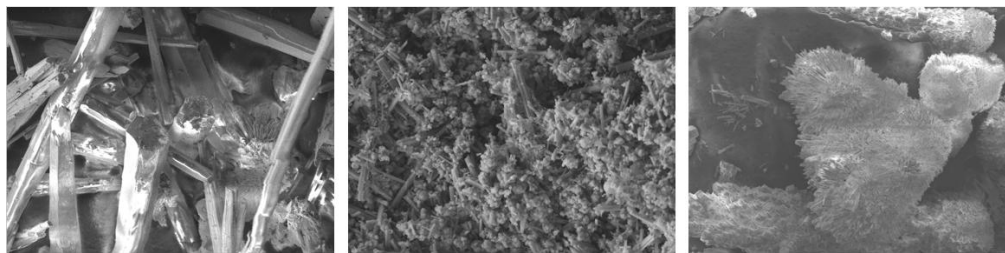


Рисунок 1 – Микрофотографии частиц формиата неодима(III)

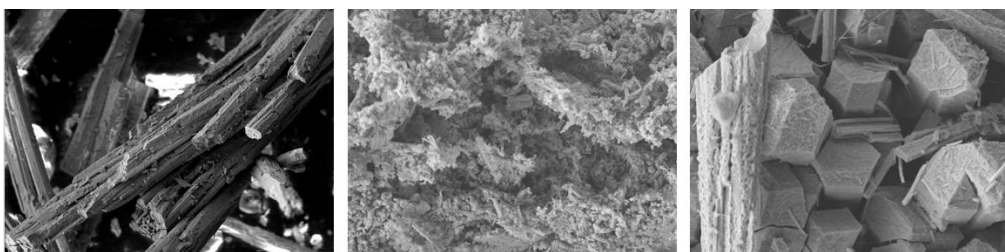


Рисунок 2 – Микрофотографии частиц оксида неодима(III)

1. Michel C.R. Gas sensing properties of Nd_2O_3 nanostructured microspheres / C.R. Michel, A.H. Martínez-Preciado, N.L. López Contreras // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2013. – Vol. 184. – P. 8 – 14.

DESIGN AND SYNTHESIS OF HYDROXYAPATITE/Ti₂CT_x MXENE MONOLITH FOR PHOTOTHERMAL-ENHANCED BIOMEDICAL APPLICATIONS

J. Zorrilla-Siller,¹ B.I. Kharisov,¹ E.M. Sánchez,¹ Y.P. Mendez,¹ L.T. González²

¹*Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Nuevo León, Ave. Universidad, Ciudad Universitaria, San Nicolás de los Garza, Nuevo León, México.*

²*Av. Eugenio Garza Sada 2501 Sur, Tecnológico, Monterrey, N.L., México.
boris.kharisov@uanl.edu.mx*

The interest in three-dimensional bioactive structures-technology has increased for biomedical platforms. Novel materials such as MXenes have demonstrated an optimum efficiency of near infrared (NIR) photothermal conversion, becoming ideal candidates for photothermal therapies. Therein, it was proposed to craft a functional monolith, in which HF-treated Ti₂AlC was grafted as a functional dopant, and hydroxyapatite (HA) combined with sodium alginate served as a bioactive matrix, will potentially grant a photothermal interaction due to its NIR absorption and photothermal conversion capacity. Printable ink was formulated and was manufactured a self-supporting architecture through direct ink writing (DIW). The structural properties of the composite were analyzed by XRD and FTIR, confirming phase composition and crystallinity. Morphological features corroborate an optimal rod-like particle shape for HA with a size of 4.3 μm for micrometer rod-like particles. As for HF-treated Ti₂AlC which had exhibited an accordion-like morphology, and EDS confirmed a small Al reduction. UV–Vis optical characterization shows a slight increase in reflectance observed after HF treatment, and photoluminescence analysis reveals an increase in emission intensity after HF treatment, accompanied by a slight blue shift of the main emission maximum from approximately 415.5 nm to 409.0 nm, possibly related to partial oxidation, fluorination, or chemical modification during HF exposure.

СИНТЕЗ И СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ КАРКАСОВ НА ОСНОВЕ β -ЦИКЛОДЕКСТРИНА

Е.П. Цыганок, В.А. Волынкин

Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия

vva@chem.kubsu.ru

Металлоорганические каркасы являются новым и очень перспективным классом материалов, что привлекает к ним внимание большого количества исследователей. Они представляют собой соединения, состоящие из органических молекул и ионов металлов, которые, связываясь между собой, образуют соединения с жёсткой структурой которая включает в себя полости различной геометрии. Благодаря этому MOF успешно применяются как пористые материалы в различных областях.

Несмотря на большое разнообразие молекулярных строительных блоков, которые используют при синтезе MOF, первый металлоорганический каркас на основе циклодекстрина был получен лишь в 2010 году. Это привлекло внимание научного сообщества, так как получаемые таким образом каркасы обладают не только большой удельной площадью поверхности, но и могут быть биосовместимыми.

В данной работе были синтезированы и исследованы металлоорганические каркасы на основе β -циклодекстрина и ионов Na^+ , K^+ , биметаллический MOF, одновременно содержащий ионы Na^+ и K^+ , а также MOF на основе β -циклодекстрина, ионов K^+ и лимонной кислоты. Для синтеза был выбран метод паровой диффузии, в качестве антирастворителя – ацетон. Выход продукта составил 59 – 65%.

Синтезированные соединения были исследованы методами РФА, ИК- и ЯМР-спектроскопии, энергодисперсионного анализа. Структура синтезированных соединений была доказана методом рентгенофазового анализа. Все исследованные образцы характеризуются высокой кристалличностью, а наблюдаемые рефлексы характерны для MOF на основе β -циклодекстрина. Данные ЭДА доказывают наличие соответствующих ионов в структуре.

Была исследована возможность сорбции синтезированными металлоорганическими каркасами красителя метиленового синего из спиртового раствора. Для определения концентрации метиленового синего после сорбции был построен график зависимости оптической плотности от концентрации красителя в растворе. По результатам эксперимента была рассчитана сорбционная ёмкость для каждого сорбента по сравнению с чистым β -циклодекстрином (см. рисунок 1)

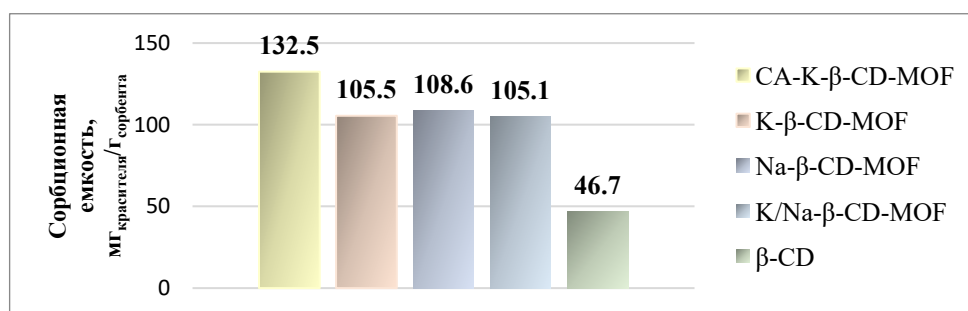


Диаграмма сорбционной ёмкости

Таким образом, все синтезированные металлоорганические каркасы на основе β -циклодекстрина более чем в 2 раза, а MOF на основе β -циклодекстрина и лимонной кислоты в 2,8 раза эффективнее как сорбенты метиленового синего, чем β -циклодекстрин.

**МОДИФИЦИРОВАННЫЙ СПОСОБ СИНТЕЗА НАНОМАТЕРИАЛОВ
НА ОСНОВЕ ОКСИДА МЕДИ(II)**

Е.О. Андрийченко, В.И. Зеленов, А.С. Кривунова, В.Е. Киндон
ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет», г. Краснодар, Россия
leka91@mail.ru

Ранее в нашей лаборатории были синтезированы наноматериалы на основе соединений меди и других переходных элементов [1–2].

Разработанные методики получения наноразмерных оксидов металлов включали электрохимический синтез координационного соединения-прекурсора, его выделение из раствора, очистку, сушку и последующее термическое разложение.

В данной работе предлагается использовать модифицированный метод синтеза, который позволяет сократить промежуточные стадии выделения, очистки и сушки прекурсора, требующие значительных затрат времени.

В качестве примера, иллюстрирующего возможности данного подхода, был осуществлен синтез наноразмерных частиц оксида меди(II).

Для получения соединения-прекурсора готовили водно-спиртовой раствор, содержащий карбоксилатный лиганд и хлорид аммония в качестве фонового электролита, и подвергали его электролизу в бездиафрагменной ячейке, снабженной двумя электродами в виде медных пластин. Плотность тока, подобранная на основе серии предварительных экспериментов, составляла от 4 до 6 мА/см². Для обеспечения регулярного самоочищения электродов и поддержания стабильной скорости процесса электролиз осуществлялся с применением тока переменной полярности.

Полученную через 5 часов смесь, содержащую прекурсор, упаривали, после чего помещали в муфельную печь и подвергали высокотемпературному воздействию.

Состав электролитной системы был подобран таким образом, чтобы при рабочей температуре, оптимальной для термоллиза прекурсора, происходило удаление всех компонентов смеси, кроме целевого вещества.

Исследование с применением методов химического и физико-химического анализа позволило установить, что конечный продукт представляет собой наноразмерный оксид меди(II), по составу идентичный образцам, полученным с использованием ранее предложенных методик, а также обладающий схожей морфологией.

Таким образом, был разработан эффективный способ получения наночастиц оксида меди(II), не требующий выделения, очистки и сушки прекурсора и за счет этого позволяющий ускорить процесс синтеза в 5–7 раз по сравнению с более ранними методиками.

1. Патент РФ № 2351602. Способ получения гетерометаллического малата Fe (III) и Nd (III) / Зеленов В.И., Цокур М.Н., Шабанова И.В. ; опубл. 10.04.2009, Бюл. № 10.

2. Патент РФ № 2747435. Способ получения наночастиц оксида меди(II) / Зеленов В.И., Андрийченко Е.О., Бовыка В.Е. ; опубл. 05.05.2021, Бюл. № 13.

СЕКЦИЯ

**ФОТОХИМИЯ, РЕНТГЕНОВСКАЯ И ОПТИЧЕСКАЯ
СПЕКТРОСКОПИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ
СОЕДИНЕНИЙ**

ФОТОХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ НИТРОЗОКОМПЛЕКСОВ РУТЕНИЯ

Г.А. Костин

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

В зависимости от агрегатного состояния (твердое тело или раствор) фотохимические реакции нитрозокомплексов рутения сопровождаются изомеризацией нитрозогруппы в твердом теле или разрывом связи Ru-NO с образованием свободного оксида азота(II) в растворе. Общая стадия первичного фотовозбуждения связана с переносом электронной плотности с орбиталей центрированных на центральном атоме или дополнительных лигандах на разрыхляющую орбиталь $\pi^*(\text{Ru-NO})$. Далее в условиях «клеточного эффекта» в кристаллическом состоянии происходит изомеризация с образованием Ru-ON (MS1) или Ru- $\mu_2(\text{NO})$ (MS2) изомеров, а в растворе происходит отрыв NO с образованием комплексов Ru(III).

Термическая устойчивость метастабильных изомеров MS1 и MS2 определяется как электронным строением рутений-содержащего фрагмента, так и его кристаллическим окружением, при этом первый фактор оказывается доминирующим. Рекордная термическая стабильность MS1 изомеров обнаружена для комплексов с транс-координатой NO-Ru-F, имеющих максимальный эффективный заряд на фрагменте Ru-NO. Впервые экспериментально показано, что образование MS1 изомера является двухфотонным процессом, происходящим через промежуточное состояние с бидентатной координацией NO.

Фотодиссоциация Ru-NO в растворах может быть использована для процессов контролируемого высвобождения NO, однако не меньший интерес вызывают процессы образования комплексов Ru(III), потенциально представляющих интерес для химиотерапии онкологических заболеваний. Предложены синтетические подходы к получению новых нитрозокомплексов рутения в том числе и с биомиметическими лигандами. Изучены механизмы первичного и вторичного фотолиза различных нитрозокомплексов рутения. Показано, что фотодиссоциация может сопровождаться в том числе и образованием изомерных форм Ru-NO. Определены параметры цитотоксичности как для исходных нитрозокомплексов, так и для продуктов их фотодиссоциации.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РНФ 25-23-00843.

**ТИОСУЛЬФАТНЫЙ КОМПЛЕКС ЗОЛОТА $[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ КАК
ПЕРСПЕКТИВНОЕ СОЕДИНЕНИЕ ДЛЯ ФОТОХИМИЧЕСКОГО
ПОЛУЧЕНИЯ ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩИХ НАНОЧАСТИЦ**

**Ю.А. Беликов^{1,2}, М.В. Новиков², Ю.П. Центалович³, Е.М. Глебов^{1,2},
С.Ф. Гончарова⁴, Е.С. Ключова⁴, А.А. Кузнецова⁴, Н.Б. Егоров⁴**

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

²*Новосибирский государственный университет, г. Новосибирск, Россия*

³*Институт «Международный томографический центр» СО РАН, г. Новосибирск,
Россия*

⁴*Томский политехнический университет, г. Томск, Россия
y.belikov@g.nsu.ru*

Использование золота и золотосодержащих соединений в медицине является в настоящее время перспективным и активно изучаемым направлением. Золотосодержащие препараты активно используются в качестве антимикробных препаратов и для лечения аутоиммунных заболеваний, а также исследуется эффективность их применения для визуализации и лечения раковых опухолей. В частности, золотосодержащие наночастицы перспективны для этого применения благодаря своей нетоксичности и способности эффективно поглощать ближнее ИК-излучение, глубоко проникающее в ткани. Однако существующие методы синтеза наночастиц являются трудоемкими, затратными и не соответствуют принципам зеленой химии.

Перспективным направлением выглядит использование тиосульфатного комплекса золота $\text{Na}_3[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$, являющегося основной получаемой формой золота в процессе тиосульфатного выщелачивания, в качестве предшественника золотосодержащих наночастиц. Исследование получения золота из данного комплекса также может быть выгодным способом извлечения золота в процессах золотодобычи благодаря отсутствию необходимости в дополнительных реагентах и высокой эффективности перевода энергии в свет для источников излучения в диапазоне UVC.

В данной работе с использованием как стационарных, так и времязерешённых методов был исследован механизм прямого УФ-фотолиза тиосульфатного комплекса золота. В рамках первичного фотохимического процесса происходит разрыв связи S-S в тиосульфатном лиганде с образованием сульфитного радикала $\text{SO}_3^{\cdot-}$ и радикального комплекса золота $[(\text{S}_2\text{O}_3)\text{AuS}]^{2\cdot-}$. В дальнейшем полученные радикалы реагируют с исходным комплексом по реакции псевдопервого порядка с образованием радикального комплекса $[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{2\cdot-}$ и комплекса $[(\text{S}_2\text{O}_3)\text{AuS}]^{3-}$, являющегося предшественником сульфидных наночастиц. Структура получаемых радикальных комплексов была подтверждена квантовохимическими вычислениями. Гибель $[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{2\cdot-}$ происходит по реакции второго порядка. Для всех реакций были измерены кинетические характеристики.

В рамках стационарного фотолиза в растворе с нормальным содержанием кислорода первоначально происходит образование наночастиц Au_2S с характерным размером 5–10 нм. В дальнейшем, через образование смешанных наночастиц $\text{Au-Au}_2\text{S}$, формирующих нитевидные структуры, получают наночастицы чистого золота, с характерным размером структур 20–50 нм. В обескислороженных растворах образования наночастиц чистого золота не происходит.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (№ 25-23-00296)

СИНТЕЗ И СРАВНИТЕЛЬНЫЙ ИК-СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ
ДИАЛКИЛДИТИОФОСФАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ТАЛЛИЯ(I)

О.А. Бредюк

Институт геологии и природопользования ДВО РАН, г. Благовещенск, Россия
oxabreduk@rambler.ru

Псевдополимерные дитиофосфатные (Dtph) комплексы таллия(I) с алкильными заместителями разветвленного строения: $[Tl\{S_2P(OR)_2\}]$ ($R = i\text{-Bu}$ (I), $s\text{-Bu}$ (II), $i\text{-Am}$ (III)) получены в результате реакции ионного обмена в водной среде между $TlNO_3$ и соответствующими диалкилдитиофосфатами калия (Ia–IIIa). Целевые продукты I–III в виде белых мелкокристаллических осадков отделяли фильтрованием, промывали водой и сушили на воздухе. Выход 87–97%. Для проведения спектроскопических исследований кристаллы комплексов были получены из органических растворителей. Соединения I–III и исходные соли калия были охарактеризованы по данным ИК-спектроскопии (таблица).

Таблица

Основные частоты колебаний (см^{-1}) в ИК-спектрах Dtph таллия(I) и калия

Соед.	$\nu(\text{C-H})$	$\delta_s(\text{C-H})$	$\nu[(\text{P})-\text{O}-\text{C}]$	$\nu[\text{P}-\text{O}-(\text{C})]$	$\nu_{as}(\text{PS}_2)$	$\nu_s(\text{PS}_2)$	$\nu(\text{P}=\text{S})$	$\nu(\text{P}-\text{S})$
I	2954–2873	1463	992, 954*	809	647	550	–	–
Ia	2960–2875	1460	993, 948*	803	–	–	687	567
II	2971–2878	1456	987*, 935	807	633	548	–	–
IIa	2968–2877	1458	968*, 912	801	–	–	677	559
III	2952–2870	1464	954	780	665	571	–	–
IIIa	2955–2874	1467	973	780	–	–	693	583

Сравнительный анализ ИК-спектров комплексов I–III и исходных солей подтверждает индивидуальность полученных соединений и выявляет ряд общих спектральных признаков, указывающих на присутствие в их составе Dtph лиганда [1]. В области 2971–2870 см^{-1} наблюдаются полосы валентных колебаний связей C–H алкильных заместителей в составе Dtph лигандов. Полосы поглощения, обусловленные деформационными колебаниями обсуждаемых связей, приходятся на область 1467–1456 см^{-1} . Высокоинтенсивные полосы в диапазоне 993–912 см^{-1} относятся к валентным колебаниям $\nu[(\text{P})-\text{O}-\text{C}]$, причем для I, II и соответствующих солей калия в этой области проявляется по два сигнала (слабый сигнал помечен звездочкой). Кроме того, полосы средней интенсивности со значениями от 809 до 780 см^{-1} соответствуют образованию связей O–C и наблюдаются в спектрах всех обсуждаемых соединений. Ключевые различия проявляются в низкочастотной области, где регистрируются колебания тиофосфорильной группы. В ИК-спектрах калиевых солей присутствуют сильные узкие полосы в диапазоне 693–677 см^{-1} , обусловленные колебаниями связи P=S и полосы средней интенсивности, 583–559 см^{-1} , отнесенные к $\nu(\text{P}-\text{S})$, что свидетельствует о преимущественно ионном характере исходных солей [1]. В спектрах комплексов I–III данные полосы смещаются в сторону меньших волновых чисел: для I наблюдаются колебания $\nu_{as}(\text{PS}_2)/\nu_s(\text{PS}_2)$ при 647/550 см^{-1} , для II – 633/548 см^{-1} и для III – 665/571 см^{-1} , что указывает на бидентатную координацию Dtph лигандов с атомом Tl.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИГиП ДВО РАН в области фундаментальных научных исследований (тема № 122041400324-5, проект FWMZ-2022-0001).

1. Rockett J. The Infrared Spectra of Metal Dialkylphosphorodithioates // Appl. Spectrosc. 1962., V. 16., № 2., P. 39–40.

**ФОТОФИЗИКА И ФОТОХИМИЯ КОМПЛЕКСОВ РОДИЯ, ПЕРСПЕКТИВНЫХ
ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В ФОТОХИМИОТЕРАПИИ ЗЛОКАЧЕСТВЕННЫХ
ОПУХОЛЕЙ**

**Е.М. Глебов¹, Ю.А. Малахова¹, В.А. Мещерякова¹, В.В. Семионова¹, И.П. Поздняков¹,
Д.Б. Васильченко², А.А. Мельников³**

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

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

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

Фотохимиотерапия (ФХТ) является перспективным методом терапии злокачественных опухолей с помощью света, дополнительным к используемой в клинической практике фотодинамической терапии (ФДТ). В отличие от ФДТ ФХТ не требует наличия растворенного кислорода, что важно ввиду гипоксичности многих опухолевых тканей. Сущность ФХТ заключается в создании под действием света активных комплексных форм металлов, связывание которых с ДНК ингибирует ее репликацию и транскрипцию (действие по типу цисплатина). Таким образом, ФХТ объединяет преимущества химиотерапии (цитотоксичность) и ФДТ (селективность). Некоторые комплексы родия обладают двойным действием (ФДТ + ФХТ).

В работе представлены результаты исследования фотофизики и фотохимии монородиевого [1] и диродиевых [2,3] комплексов, а также смешанного триметаллического комплекса состава Ru₂Rh [4]. Во всех случаях применение комбинации стационарных и времяазреженных методов (наносекундный лазерный импульсный фотолиз, фемтосекундная сверхбыстрая спектроскопия, субнаносекундная люминесцентная спектроскопия) позволило предложить количественные механизмы фотолиза целевых соединений. Будут даны комментарии о связи фотофизики и фотохимии комплексов с их светоиндуцированной цитотоксичностью.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант № 23-13-00226.

1. Malakhova Iu., Polyakova E., Vasilchenko D., Grivin V., Pozdnyakov I., Kokorenko A., Melnikov A., Chekalin S., Glebov E. Photoaquation of *cis*-[Rh(dppz)(phen)Cl₂]Cl complex prospective as potential light-activated anti-cancer agent // *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 2024, V. 452, Article 115621.

2. Semionova V.V., Pozdnyakov I.P., Grivin V.P., Eltsov I.V., Vasilchenko D.B., Polyakova E.V., Melnikov A.A., Chekalin S.V., Wang L., Glebov E.M. Primary processes in photophysics and photochemistry of a potential light-activated anti-cancer dirhodium complex // *Photochem. Photobiol. Sci.* 2024, V. 23, № 1, P. 153-162.

3. Meshcheryakova V.A., Ershov K.S., Baklanov A.V., Kokorenko A.A., Pozdnyakov I.P., Tsentalovich Yu.P., Zazulya A.E., Vasilchenko D.B., Polyakova E.A., Melnikov A.A., Chekalin S.V., Glebov E.M. Photophysics and photochemistry of a prospective light-activated anticancer dirhodium complex. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2025, V. 27, № 21, P. 11089-11101.

4. Meshcheryakova V.A., Pozdnyakov I.P., Vasilchenko D.B., Tsentalovich Yu.P., Melnikov A.A., Chekalin S.V., Glebov E.M. Photophysics of the Mixed-Metal Supramolecular Complex [{(bpy)₂Ru(dpp)}₂RhCl₂]⁵⁺ Prospective as a DNA Photocleavage Agent // Accepted to *Mendelev Commun.* 2026.

**РЕНТГЕНОВСКАЯ ФОТОЭЛЕКТРОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ
В КОМБИНАЦИИ С НЕСПЕКТРОСКОПИЧЕСКИМИ СТРУКТУРНО-
ЧУВСТВИТЕЛЬНЫМИ МЕТОДАМИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЕЩЕСТВ И
МАТЕРИАЛОВ**

Н.В. Ломова, Ф.Ф. Чаусов., Н.Ю. Исупов

*Удмуртский Федеральный исследовательский центр УрО РАН, Ижевск, Россия
lomova@udman.ru*

Представлены результаты развития метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) для исследования веществ и материалов [1-3]. Интерпретация данных РФЭС бывает неоднозначной из-за сложного характера зависимости структуры спектров от координационного окружения атомов металлов-комплексобразователей. Показано, что комбинация РФЭС с неспектроскопическими (дифракционными, термическими и электрохимическими) методами позволяет получить новые и однозначные сведения об окислительно-восстановительном состоянии (ОВС), химической связи и симметрии ближнего окружения практически всех элементов в тонких поверхностных слоях образца.

Авторами предложен способ и приборное оформление метода РФЭС в атмосфере инертных газов особой чистоты [1,2] при парциальном давлении примесных газов до 10^{-9} – 10^{-8} Па. Это позволяет получать репрезентативные спектры образцов, свободных от загрязнений и примесей, без высокоэнергетических воздействий на поверхность образца и без использования техники сверхвысокого вакуума. Тем самым исключается изменение состава и структуры поверхностных слоёв образца в ходе исследования.

Подход использован для изучения структурных превращений, вызванных окислительно-восстановительными процессами (ОВП) при термических воздействиях на *A*, *B*-допированные лантанаты с перовскитоподобной структурой ABO_3 ($A = La_{0.9}Sr_{0.1}$, $B = Sc_{1-x}Mn_x$). Изменение ОВС марганца с +4 до +3 при температуре свыше 200 °С, приводит к ян–теллеровскому искажению структуры ближнего кислородного окружения ионов марганца, входящих в *B*-подрешётку. При этом резко изменяется сателлитная структура спектра 3*d*-состояний ионов La^{3+} , которые находятся в *A*-подрешётке и прямо не участвуют в ОВП, что позволяет судить об изменении электронно-энергетической структуры ближнего окружения ионов La^{3+} , соответствующем повышению степени ковалентности связи La–O. Высокая чувствительность ионов лантана к симметрии ближнего координационного окружения приводит к выводу о возможности применения редкоземельного зонда в методе РФЭС.

Работа выполнена при финансовой поддержке государственного задания по теме 125020501426-6 (FUUE 2025-0018).

1. Липанов А.М., Альес М.Ю., Шелковников Е.Ю. и др. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия в атмосфере особо чистых инертных газов // Доклады РАН. Химия, науки о материалах. 2025., № 522., С. 51–56.

2. Альес М.Ю., Шелковников Е.Ю., Чаусов Ф.Ф. и др. РФЭС в атмосфере аргона как метод исследования функциональных материалов на примере амальгам меди // Журнал прикладной спектроскопии. 2025., № 92(6)., С. 771–776.

3. Lomova N.V., Chausov F.F., Somov N.V., et al. The Structure of the Dipolar Bond in the Rare Earth Nitrilotris(Methylene Phosphonate)s with Different Oxygen Coordination Symmetries // Eur. J. Inorg. Chem. 2020., №13., С. 1211–1221.

СОСТОЯНИЕ ВОДЫ И АЦЕТАТНЫХ ИОНОВ В ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ
СИСТЕМАХ $\text{NaOAc-Zn(OAc)}_2\text{-H}_2\text{O}$ ПО ДАННЫМ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ
СПЕКТРОСКОПИИ

О.Н. Пестова, В.М. Симонова, К.А. Мухин

Санкт-Петербургский Государственный Университет,
199034, г Санкт-Петербург, Университетская наб., 7-9.

Pestova-1980@mail.ru

В настоящее время исследование водных смесей ацетата цинка с ацетатами щелочных металлов является актуальной и междисциплинарной задачей. Она сочетает в себе потребность в создании экологически безопасных и эффективных электрохимических устройств с фундаментальным научным интересом к пониманию сложных ион-молекулярных взаимодействий в концентрированных растворах [1]. Решение этой задачи позволит разрабатывать новые материалы для энергетики, а также существенно продвинуть теоретические представления о природе растворов сильных электролитов.

Известно, что методы колебательной спектроскопии предоставляют комплексную информацию о состоянии воды в растворе, о структуре сольватных оболочек ионов и о межмолекулярных взаимодействиях в растворе. Это делает их незаменимыми при разработке и оптимизации новых электролитов для водных батарей, позволяя целенаправленно менять состав для достижения желаемых свойств [2].

В данной работе изучена структура водноэлектролитных смесей $x\text{NaOAc-yZn(OAc)}_2\text{-H}_2\text{O}$ в диапазоне концентраций ацетата натрия 6-8 (моль/кг воды и ацетата цинка 1-2.5 (моль/кг воды) при разном мольном соотношении компонентов методами колебательной спектроскопии ИК (FTIR) и КР (RAMAN). Показано, что добавление ацетата цинка в 6m, 7m, 8m- моляльные растворы ацетата натрия приводит к изменению структуры раствора: перераспределению долей свободной воды (не связанной водородными связями), слабо связанной и сильно связанной воды (с водородными связями как в чистой объемной воде и воды в окружении катионов натрия), и воды, входящей в первую гидратную оболочку катионов цинка и ацетатных ионов. Также, полученные концентрационные зависимости смещения максимумов полос асимметричных колебаний ацетатного иона свидетельствуют о смене способа координации ацетатного иона: о переходе от бидентатной координации к монодентатной, что является основным механизмом гидротропной солубилизации [3].

Работа выполнена при финансовой поддержке – грант РФФИ RSF_RG_2026 – 1 «Высококонцентрированные электролиты “вода-в-соли” на основе ацетатов цинка и щелочных металлов для водных цинк-ионных аккумуляторов». (рег.номер в ЕГИСУ НИОКТР: 126062522609-5)

1. Kranthi Kumar Maniam, Corentin Penot and Shiladitya Paul. Influence of Electrolyte Choice on Zinc Electrodeposition // Materials. 2024, V. 17(4), p. 851.

2. Rui Pan, Yucheng Xie, Bowen Jiang, Tong Liu, Ying Yu Han, etc. Flexible and Dynamic Interfacial Desolvation in High-Entropy Electrolyte for Dendrite-Free Aqueous Zinc-Ion Batteries // Adv. Mater. 2026, V. 38, e12633.

3. Dejian Dong, Tairan Wang, Yue Sun, Jun Fan, Yi-Chun Lu. Hydrotropic solubilization of zinc acetates for sustainable aqueous battery electrolytes // Nature Sustainability. 2023, V. 6, p. 1474–1484.

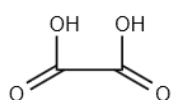
ФОТОХИМИЯ КОМПЛЕКСОВ ЖЕЛЕЗА С РЯДОМ ДИКАРБОНОВЫХ
КИСЛОТ: СВЯЗЬ КВАНТОВЫХ ВЫХОДОВ ФОТОЛИЗА СО СТРУКТУРОЙ
ЛИГАНДА

И.П. Поздняков¹, Ю.А. Беликов^{1,2}, И.Е. Цай^{1,2}, С.А. Куйдина^{1,2}

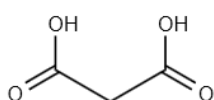
¹Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН, г.
Новосибирск;

²Новосибирский государственный университет, г. Новосибирск;
ipozdnyak@kinetics.nsc.ru

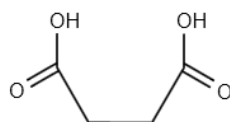
Интерес к фотохимическим реакциям карбоксилатных комплексов железа в водных растворах связан с их влиянием на многие железо-зависимые биогеохимические процессы, фотохимическую продукцию СО и СО₂, окисление соединений серы, поглощение кислорода и генерацию активных форм кислорода (АФК = [•]ОН, НО₂[•], Н₂О₂) в атмосфере и природных водах. Так же работы в этой области стимулируются необходимостью разработки эффективных методов водоочистки, так называемых процессов глубокого окисления (АОРs), основанных на генерации АФК. Однако, ученые-экологи в основном сосредоточены на определении интегральных характеристик окисления целевых загрязнителей в присутствии отдельных комплексных соединений железа, отсутствует представление о связях строения комплексов с эффективностью их фотолиза и генерации АФК, а также общей картины фотохимических превращений для карбоксилатных комплексов железа.



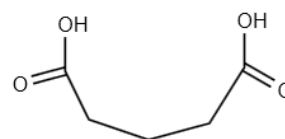
Щавелевая кислота



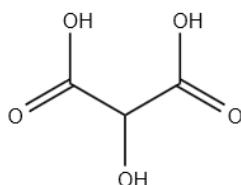
Малоновая кислота



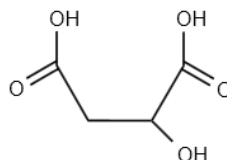
Янтарная кислота



Глутаровая кислота



Тартроновая кислота



Яблочная кислота

Структурные формулы использованных в работе лигандов

В данной работе впервые проведено систематическое определение оптических свойств и эффективности фотолиза 1:1 и 1:2 комплексов трехвалентного железа с щавелевой, малоновой, янтарной и глутаровой кислотами для выявления влияния (СН₂)_n-линкера (n = 0-3) на фотохимию данных комплексов (см. рисунок). Так же проведено исследование введения ОН группы в структуру лиганда на примере комплексов с тартроновой и яблочной кислотами. По результатам работы были определены максимумы и коэффициенты поглощения для полос ЛМСТ, квантовые выходы фотолиза при возбуждении на 282, 308 и 365 нм, предложены фотохимические механизмы и установлена взаимосвязь «структура-фотохимическая активность».

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОХИМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ
СОЕДИНЕНИЙ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОВСКОЙ
ФОТОЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ *IN OPERANDO*

Ф.Ф. Чаусов, Н.В. Ломова, И.С. Казанцева, Н.Ю. Исупов

Удмуртский Федеральный исследовательский центр УрО РАН, Ижевск, Россия
chaus@udman.ru

Предложен подход, инженерное оформление и методика исследования термохимического поведения соединений переходных металлов методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) при термическом воздействии *in operando* на исследуемый образец [1, 2]. В докладе рассматриваются как инженерное оформление метода (конструкция держателя образца с термоприставкой и особенности измерения температуры образца в разреженной атмосфере РФЭС-спектрометра), так и новые результаты, полученные при исследованиях термохимического поведения комплексов переходных металлов на примере соединений меди, урана и др.

Анализ данных $\text{Cu}2p$ -спектров РФЭС, полученных *in operando*, показывает, что термическое разложение $\text{CuC}_2\text{O}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ включает стадии отщепления кристаллизационной воды ($150\text{--}265\text{ }^\circ\text{C}$), CO_2 ($265\text{--}285\text{ }^\circ\text{C}$) с образованием неустойчивого промежуточного продукта и его разложения при $285\text{ }^\circ\text{C}$ с образованием остатка металлической меди с примесью 11–13 мол.% оксида меди(I). Термическое разложение $\text{K}_2\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ включает стадии отщепления кристаллизационной воды ($85\text{--}120\text{ }^\circ\text{C}$) и разложения полученного безводного оксалата с отщеплением CO_2 и CO ($250\text{--}290\text{ }^\circ\text{C}$). $\text{Cu}(\text{OH})_2$ уже при $160\text{ }^\circ\text{C}$ полностью распадается, превращаясь в близкий по структуре оксид меди(II) CuO . При разложении $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ сначала отщепляется молекула воды, а затем – диоксид углерода с образованием CuO . Наиболее устойчивым является малахит $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ благодаря водородной связи между гидроксидной и карбонатной группами; его разложение начинается только при $280\text{ }^\circ\text{C}$ и идёт с одновременным отщеплением воды и диоксида углерода. Таким образом, стадийность термического разложения исследованных соединений меди определяется их кристаллической структурой и наличием водородных связей.

Исследование термического разложения гексагидрата нитрата уранила показало, что денитрация кристаллического продукта происходит в три стадии – $\frac{1}{2}\text{HNO}_3$ при $135\text{ }^\circ\text{C}$, $\frac{1}{2}\text{HNO}_3$ при $181\text{ }^\circ\text{C}$ и $\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ при $221\text{ }^\circ\text{C}$. Разложение происходит по топохимическому механизму – на каждой стадии структура продуктов реакции определяется структурой исходного вещества. При $322\text{ }^\circ\text{C}$ образуется $\text{UO}_3 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$, который при дальнейшем нагревании постепенно теряет воду и кислород с образованием UO_3 , U_3O_8 и UO_2 .

Работа выполнена при финансовой поддержке государственного задания по теме 125020501426-6 (FUUE 2025-0018).

1. Ломова Н.В., Казанцева И.С., Шумилова М.А., Пастухова Н.Н., Исупов Н.Ю., Рыбин Д.С., Чаусов Ф.Ф., Болдырев В.В. Термическое разложение оксалата меди и оксалатокупрата калия по данным РФЭС *in operando* // Журнал физической химии. 2025., Т. 99., № 5., С. 800–812.
2. Shumilova M.A., Pastukhova N.N., Lomova N.V., Kazantseva I.S., Isupov N.Yu., Rybin D.S., Chaусov F.F. Thermal decomposition of copper(II) hydroxide and hydroxocarbonates according to X-ray photoelectron spectroscopy *in operando* // Zeitschrift für Kristallographie – Crystalline Materials. 2025., V. 240., № 5–6., P. 181–189.

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА ПОЛИИОДО-ХЛОРОМЕТАЛЛАТОВ
СУРЬМЫ, ВИСМУТА И ТЕЛЛУРА

Н.А. Коробейников

Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН, Новосибирск,
Российская Федерация
korobeynikov@niic.nsc.ru

Галогенидные комплексы р-элементов проявляют высокое разнообразие структурных типов и обладают физическими свойствами, перспективными для материаловедения. В частности, фотовольтаические устройства на основе галогенидов свинца за последнее десятилетие достигли эффективности 25%, что сопоставимо с кремниевыми солнечными элементами. Токсичность соединений свинца и низкая стабильность получаемых устройств ограничивают их широкое внедрение, что стимулирует поиск альтернативных материалов среди галогенидных комплексов других р-элементов со схожей электронной конфигурацией – Ge, Sn, Bi, Sb и Te.

Перспективным направлением модификации состава и свойств является целенаправленное получение полигалогенметаллатов [1]. Характерная особенность этих соединений – наличие полигалогенидных фрагментов, которые взаимодействуют с галогенметаллатными анионами посредством специфических нековалентных взаимодействий – галогенных связей. Большинство известных полигалогенметаллатов содержит одинаковый галоген как в координационной сфере металла, так и в полигалогенидном фрагменте. Ярким примером служат полихлоридные соединения состава $\text{Cat}_2\{[\text{MCl}_6](\text{Cl}_2)\}$ [2]. Также возможно формирование гетерогалогенидных соединений, например $\text{Cat}_2\{[\text{TeBr}_6](\text{I}_2)\}$ [3]. Анализ Кембриджской структурной базы данных и литературных источников показал, что ни одного полииодо-хлорометаллата получено не было, хотя теоретически их формирование возможно.

В рамках данной работы систематически изучались закономерности формирования полииодо-хлорометаллатов сурьмы(III), висмута(III) и теллура(IV). Структурные особенности и характер нековалентных взаимодействий исследованы методом рентгеноструктурного анализа; обнаружены новые структурные типы, ранее не встречавшиеся в химии полигалогенметаллатов. Для всех синтезированных комплексов зарегистрированы спектры комбинационного рассеяния. Для соединений, фазовая чистота которых подтверждена методом рентгенофазового анализа, определены термическая стабильность и ширина запрещенной зоны, что важно для оценки их прикладного потенциала.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ №23-73-10054.

1. Adonin S.A., Sokolov M.N., Fedin V.P. Polyhalide-bonded metal complexes: Structural diversity in an eclectic class of compounds // *Coord. Chem. Rev.* – Elsevier B.V., 2018. – Vol. 367. – P. 1–17.
2. Usoltsev A.N., Korobeynikov N.A., Kolesov B.A., Novikov A.S., Samsonenko D.G., Fedin V.P., Sokolov M.N., Adonin S.A. Rule, Not Exclusion: Formation of Dichlorine-Containing Supramolecular Complexes with Chlorometalates(IV) // *Inorg. Chem.* – 2021. – Vol. 60. – № 6. – P. 4171–4177.
3. Novikov A. V., Usoltsev A.N., Adonin S.A., Bardin A.A., Samsonenko D.G., Shilov G. V., Sokolov M.N., Stevenson K.J., Aldoshin S.M., Fedin V.P., Troshin P.A. Tellurium complex polyhalides: Narrow bandgap photoactive materials for electronic applications // *J. Mater. Chem. A.* – Royal Society of Chemistry, 2020. – Vol. 8. – № 42. – P. 21988–21992.

ФОТОФИЗИКА И ФОТОХИМИЯ
5,10,15,20-ТЕТРА(4-МЕТОКСИФЕНИЛ)ПОРФИРИНА
И ЕГО КОМПЛЕКСА С ХЛОРОИНДИЕМ(III)

А.В. Михейлис*, Ю.Е. Тютерева¹, Ю.П. Центалович², Е.Н. Овченкова³, Н.Г. Бичан³,
Т.Н. Ломова³

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

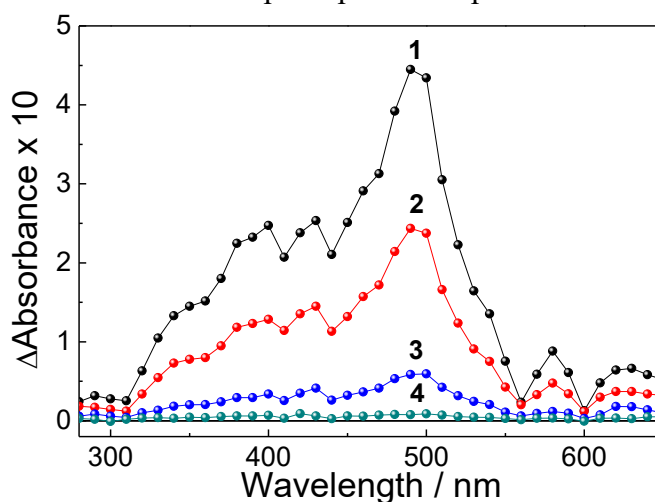
²Международный томографический центр СО РАН, г. Новосибирск, Россия

³Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, г. Иваново, Россия

mikheyлис@kinetics.nsc.ru

Порфирины и их металлокомплексы относятся к числу наиболее перспективных классов соединений для фотодинамической терапии (ФДТ). В последние годы особое внимание уделяется комплексам порфиринов с индием, которые демонстрируют улучшенные фотофизические и фотохимические характеристики, включая высокую эффективность интеркомбинационной конверсии, повышенный квантовый выход генерации синглетного кислорода и высокую фотостабильность. Изучение закономерностей фотофизических и фотохимических процессов в таких комплексах является важной задачей для разработки новых высокоэффективных фотосенсибилизаторов, предназначенных для применения в ФДТ.

В докладе будут представлены результаты исследования фотофизики и фотохимии тетра(4-метоксифенил)порфирина (TMeOPP) и его хлороиндиевого комплекса (ClIn(TMeOPP)) с целью оценки перспективности их применения в качестве сенсибилизаторов для ФДТ. Для обоих соединений определена фотохимическая устойчивость в толуоле, этаноле и ДМСО. При помощи методов стационарной и времяразрешенной оптической спектроскопии установлены фотофизические параметры возбужденных состояний, включая времена жизни и квантовые выходы люминесценции, а также спектральные и кинетические характеристики триплетных состояний.



Изменение спектра промежуточного поглощения при наносекундном лазерном импульсном фотолизе раствора ClIn(TMeOPP) в толуоле. Спектры 1-4 соответствуют моментам времени через 1, 5, 15 и 30 мкс после импульса лазера ($\lambda_{\text{возб}} = 355$ нм).

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда №25-23-01129, <https://rscf.ru/project/25-23-01129/>

**ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОЛИЗА НИТРОЗОКОМПЛЕКСОВ РУТЕНИЯ С
ПОМОЩЬЮ ОБЪЕДИНЁННОГО МЕТОДА ИНФРАКРАСНОЙ И
ОПТИЧЕСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ**

И.А. Яковлев

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

Фотохимические свойства нитрозокомплексов рутения, связанные с возможностью контролируемого выделения оксида азота(II), активно исследуются в связи с их возможным применением в фотоактивируемой химиотерапии. С одной стороны, монооксид азота является известным эндогенным биорегулятором, способным подавлять рост раковых клеток в определенном диапазоне концентраций. С другой стороны, комплексные соединения на основе рутения являются перспективными аналогами препаратов на основе платины в области химиотерапии из-за большей возможной большей селективности и эффективности. Комбинация данных факторов делает нитрозокомплексы рутения перспективными агентами в данной области.

Одним из наиболее важных фотохимических свойств наряду с положением полос поглощения является квантовый выход, который в данном случае определяется как отношение количества образовавшегося NO (или распавшегося комплексного соединения) к количеству фотонов, поглощенных реагентом. Изменение интенсивности излучения может быть определено с помощью химической актинометрии с ферриоксалатом, оптометрическими датчиками, методами, основанными на коэффициентах оптического поглощения. Количество высвобождаемого NO определяется либо напрямую с помощью NO-селективных электродов, хемилюминесцентных анализаторов, либо косвенно (ЭСП/ИК) по изменению спектров поглощения исходных комплексов. Основной проблемой является доступность используемых методов и ограничения, налагаемые различными растворителями, которые используются для изучения реакций фотолиза (H_2O , ДМСО, ацетонитрил, спирты, ДМФА, ацетон и др.). Так как для определения квантового выхода нужно одновременно отслеживать количество поглощаемого света и концентрацию образующегося NO (или изменение концентрации первоначального нитрозокомплекса), то возникает необходимость комбинирования методов.

В данной работе представлена разработанная установка для одновременной записи ИК- и оптических спектров поглощения, а также математический аппарат для обработки результатов исследования. Показано, что данная методика позволяет исследовать реакции фотолиза в различных растворителях, обладает воспроизводимостью и позволяет получить гораздо более точные результаты измерения квантовых выходов по сравнению с методиками, основанными только на оптической спектроскопии. Одним из преимуществ методики является возможность использования не только в экспериментах по фотолизу нитрозокомплексов рутения, но и для других объектов, обладающих вынесенной полосой колебаний в ИКС, а также относительная простота и дешевизна реализации. Показаны основные технические трудности, которые могут возникнуть при создании проточных систем с участием ИК- и оптического спектрометра.

Работа выполнена в рамках проекта РНФ 25-23-00843

СТРОЕНИЕ КРИСТАЛЛОГИДРАТОВ ГЕКСАФТОРИДОЦИРКОНАТА
НИКЕЛЯ ПО ДАННЫМ ИК СПЕКТРОСКОПИИ

Е.И. Войт, Н.А. Диденко

Институт химии ДВО РАН, Владивосток

evoit@ich.dvo.ru

Изучено влияние гидратного числа (n) на строение ряда кристаллогидратов гексафторидоцирконата состава $\text{NiZrF}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n=6, 4, 2, 0$). Сопоставлены ИК спектры изоструктурных изоформульных аналогов с катионами Ni^{2+} , Zn^{2+} .

Кристаллическая решетка $\text{NiZrF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (пр.гр. $R\bar{3}$) состоит из изолированных октаэдрических комплексных анионов ZrF_6^{2-} и гексааквакатионов $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$, объединенных в каркас Н-связями типа $\text{O}-\text{H} \cdots \text{F}$. Ступенчатая дегидратация $\text{MZrF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ приводит к образованию промежуточных тетра- и дигидратов, а затем безводных соединений MZrF_6 . По данным РФА как гидратные фазы $\text{MZrF}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}=\text{Ni}, \text{Zn}$, при $n=6, 4, 2$), так и безводные соединения MZrF_6 ($\text{M}=\text{Ni}, \text{Zn}$) изоструктурны между собой.

Влияние поляризующего действия внешнесферных катионов M^{2+} на молекулы H_2O и анион в кристаллогидратах оценено по положению полос в ИК спектрах.

Положение полос $\nu\text{OH} \sim 3477, 3430$, $\delta\text{H}_2\text{O} \sim 1651$ и $\delta_{\text{lib}}\text{H}_2\text{O} \sim 755 \text{ см}^{-1}$ (для соединения с Zn : $3478, 3431, 1647, 670 \text{ см}^{-1}$) в спектре гексагидратов соответствует средним по силе Н-связям (типа $\text{O}-\text{H} \cdots \text{F}$). В области колебаний $\nu_{\text{as}}\text{Zr}-\text{F}$ аниона ZrF_6^{2-} проявляется симметричная полоса с максимумом 491 см^{-1} (Zn : 490 см^{-1}).

По аналогии с $\text{ZnZrF}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (пр. гр. $P2_1/c$), в структуре $\text{NiZrF}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ октаэдрические анионы ZrF_6^{2-} объединены через общие атомы F с катионами $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$ в бесконечные цепи. В ИК спектре $\text{NiZrF}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ форма полосы $\nu_{\text{as}}\text{Zr}-\text{F}$ аниона ZrF_6^{2-} с максимумом $\sim 502 \text{ см}^{-1}$ остается относительно симметричной (для Zn : 497 см^{-1}). Сдвиг $\nu_{\text{as}} 497 \rightarrow 502 \text{ см}^{-1}$ в тетрагидратах можно объяснить более прочным катион-анионным связыванием в Ni -соединении. Наличие узких симметричных полос поглощения молекул H_2O в ИК спектре тетрагидрата $\sim 3461, 3437$ и $\sim 1667 \text{ см}^{-1}$ подтверждает эквивалентность молекул воды в структуре $\text{NiZrF}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, связанных средними по силе Н-связями. Положение полосы либраций $\sim 760 \text{ см}^{-1}$ практически не изменяется. Характер спектра подобен $\text{ZnZrF}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, но по сдвигу полос Н-связи в решетке $\text{NiZrF}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ немного слабее.

Кристаллическая структура $\text{NiZrF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, по аналогии с Zn - и Mg -дигидратами (пр. гр. C_{2v}), – каркасная, состоит из слоев, построенных из реберно связанных цепей ZrF_8 -додекаэдров в окружении катионов $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_2\text{F}_4]^{2+}$. Согласно ИК спектрам, полоса $\delta\text{H}_2\text{O}$ смещена до 1628 см^{-1} , а νOH сдвигается в высокочастотную сторону $\sim 3605, 3555 \text{ см}^{-1}$, что соответствует ослаблению водородных связей $\text{HOH} \cdots \text{FZrF}_7^{4+}$, по сравнению со связями в гекса- и тетрагидратах. Несимметричный контур полос νOH в спектрах $\text{MZrF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ отвечает рост полярности Н-связей и их сонаправленности в полимерной структуре. Заметный низкочастотный сдвиг $\nu_{\text{as}}\text{Zr}-\text{F}$ до 482 см^{-1} соответствует возрастанию КЧ Zr до 8 в процессе полимеризации Zr -полиэдров в анионной подрешетке. Проявление плеча $\sim 406 \text{ см}^{-1}$ отвечает колебаниям мостиковых связей $\text{Zr}-2\text{F}-\text{Zr}$. Для Zn - и Mg -дигидратов $\nu_{\text{as}}\text{Zr}-\text{F}$ лежит при 478 и 509 см^{-1} соответственно.

В решетке NiZrF_6 (пр.гр. $R\bar{3}$) октаэдры $[\text{NiF}_6]$ и $[\text{ZrF}_6]$ объединены в трехмерный каркас нелинейными мостиковыми связями $\text{Ni}-\text{F}-\text{Zr}$. Положение ИК полосы $\nu_{\text{as}}\text{Zr}-\text{F} \sim 536 \text{ см}^{-1}$ (Zn : 522 см^{-1}) соответствует более прочным связям катиона с анионом.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки, номер государственного задания FWFN-(0205)-2025-0005.

СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ β -ДИКЕТОНАТОВ ВАНАДИЯ(III) И ВАНАДИЛА

Н.Н. Костюк¹, Т.А. Дик², А.Р. Цыганов³

¹Белорусский национальный технический университет, Минск, Беларусь

²Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь

³Международный университет управления и предпринимательства, Минск, Беларусь
tziganov@belstu.by, nkostyuk@bntu.by, dick@bsu.by

Ванадий является широко востребованным металлом в качестве катализатора процессов крекинга нефти и тонкого органического синтеза. Для производства ванадиевых катализаторов необходимо получать его соединения высокой степени чистоты. В решении этой задачи особую роль играют CVD-технологии. Для их реализации необходимы высокочистые прекурсоры. С этой целью может быть использован электрохимический метод синтеза, позволяющий получать ультрачистые хелаты переходных металлов в одну стадию. Однако, осуществление электролиза может быть сопряжено с трансформацией исходного лиганда под действием электрического тока, т.е. необходим оперативный и надежный контроль качества целевого продукта. Такой контроль может быть реализован на базе колебательной спектроскопии.

Методом ИК спектроскопии для β -дикетонатов ванадия и ванадила, полученных электрохимическим методом, было подтверждено формирование квазиароматического металлоцикла. Так, в области 1500-1600 см^{-1} проявляется серия интенсивных полос валентных колебаний $\nu(\text{CO})$ и $\nu(\text{CC})$ хелата (например, 1580, 1520 см^{-1} для трис-бензоилацетоната ванадия и 1568, 1518 см^{-1} для трис-ацетилацетоната ванадия). Это свидетельствует о том, что батохромный сдвиг $\nu(\text{CO})$ карбонильных групп исходных β -дикетонов превышает 100 см^{-1} . Одновременно анализ ИК спектров хелатов ванадия и ванадила показывает, что периферийные группы не претерпевают трансформации по ходу электролиза. Сохраняются характеристичные полосы: $\nu(\text{CH})$ и $\delta(\text{CH}_3)$ метильных групп (2985 и 2930 см^{-1} и 1447 и 1023 см^{-1} для трис-трифторацетилацетоната ванадия); $\nu(\text{CF})$ и $\delta(\text{CF}_3)$ для всех фторсодержащих хелатов (1228 и 1135 см^{-1}); полосы трет-бутильных групп (1202 см^{-1}); внеплоскостных деформаций $\delta(\text{CH})$ γ -протона (760 и 716 см^{-1}). Смешанный характер колебаний установлен с использованием расчетных данных: вклад $\nu(\text{CO})$ и $\nu(\text{CC})$ в полосы в диапазоне 1600–1500 см^{-1} составляет 34–66%, Валентные колебания $\nu(\text{VO})$ идентифицированы в низкочастотной области (700–400 см^{-1}) как для хелатов V(III), так и для хелатов ванадила VO^{+2} (полоса 999 см^{-1}), с ростом $\nu(\text{VO})$ вклада до 49% при понижении частоты.

Таким образом показано, что ИК спектроскопия является оперативным методом контроля эффективности электрохимического синтеза хелатов ванадия и ванадила. Для таких лигандов, как ацетилацетон, бензоилацетон, дибензоилметан, трифторацетилацетон, а также моноиминат ацетилацетона электролиз приводит к образованию соответствующих β -дикетонатов ванадия(III) и ванадила. Наличие батохромного сдвига полос поглощения карбонильных групп подтверждает формирование основного координационного узла хелата. Характеристичные полосы валентных и деформационных колебаний метильных, трет-бутильных и фторалкильных групп свидетельствуют об их сохранении после электролиза. В целом, на основании наблюдаемой спектральной картины можно утверждать, что методом электрохимического синтеза получены высокочистые хелаты ванадия(III) и ванадила с перечисленными выше β -дикетонами.

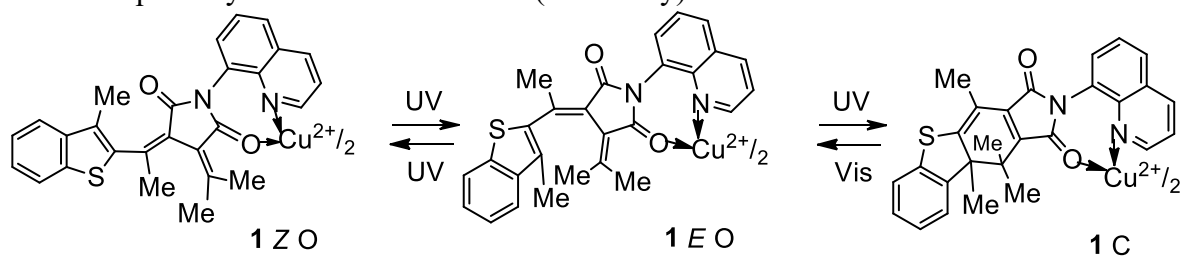
ФОТО- И ИОНОХРОМНЫЕ СВОЙСТВА БЕНЗОТИЕНИЛФУЛЬГИМИДОВ
С ХИНОЛИНОВЫМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ

А.Д. Дубонос¹, В.П. Рыбалкин¹, С.Ю. Змеева², В.А. Брень²

¹Федеральный исследовательский центр Южный научный центр
Российской академии наук, г. Ростов-на-Дону, Россия

²Научно-исследовательский институт физической и органической химии
Южного федерального университета, г. Ростов-на-Дону, Россия
aled@ipoc.sfedu.ru

Фотохромные фульгими́ды используются при создании полифункциональных материалов для молекулярной электроники, устройств трехмерной оптической памяти, фотодинамических хемо- и биосенсоров, биовизуализации и фотофармакологии [1]. Нами синтезированы представители нового класса фотохромных фульгимидов с координационно-активными 8-хинолиновым (1) и 3-хинолиновым (2) фрагментами. Исследование ионохромных свойств полученных соединений показало, что при добавлении к их растворам в ацетонитриле катионов металлов Hg^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} наблюдается селективное взаимодействие с ионами меди(II). Образующийся *in situ* комплекс с 8-хинолиновым заместителем (2:1) в отличие от нефлуоресцирующего фульгимида обладает интенсивной эмиссией в области 483 нм и проявляет фотохромные свойства при облучении светом 365 нм (см. схему).



Облучение УФ светом получаемого *in situ* комплекса фульгимида 1 E O в ацетонитриле приводит к его частичной изомеризации в Z-форму с одновременной циклизацией в окрашенную нефлуоресцирующую форму C (λ_{max} 487 нм). Обратная реакция раскрытия цикла 1 C $\rightarrow$ 1 O происходит при воздействии видимого света и сопровождается практически полным восстановлением исходных спектральных характеристик.

Таким образом, впервые показана возможность фотохромизма образующихся *in situ* комплексов фульгимидов, позволяющая эффективно управлять эмиссионными свойствами в режиме “on-off-on” [2].

Исследование выполнено в рамках государственного задания Минобрнауки РФ (номер научной темы FENW-2026-0015), а также в рамках реализации государственного задания Южного научного центра РАН на 2026 г. (№ гос. рег. 125012000461-8, Е.Н. Шепеленко и А.Д. Дубонос).

1. Lachmann D., Lahmy R., König B. // European Journal of Organic Chemistry. 2019. V. 2019, No. 31–32, P. 5018–5024.

2. Wang B., Anslyn E.V., Eds. Chemosensors: Principles, Strategies, and Applications. Hoboken, N.J.: Wiley. 2011.

ИОНОХРОМНЫЕ РОДАМИН-КАРБАЗОЛЬНЫЕ КОНЬЮГАТЫ

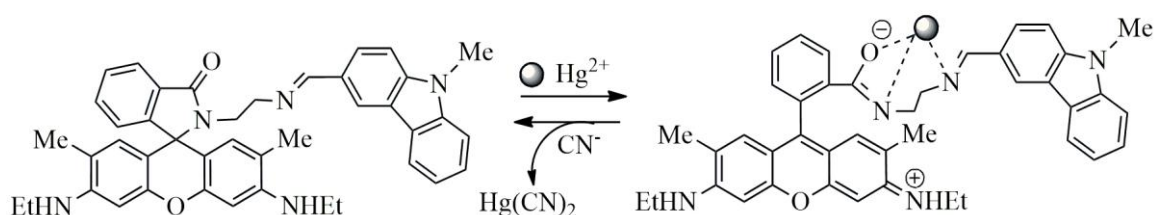
А.Д. Дубонос¹, В.А. Подшибякин², Е.Н. Шепеленко¹, В.А. Брень²

¹Федеральный исследовательский центр Южный научный центр
Российской академии наук, г. Ростов-на-Дону, Россия

²Научно-исследовательский институт физической и органической химии
Южного федерального университета, г. Ростов-на-Дону, Россия
aled@ipoc.sfedu.ru

Флуоресцентные и колориметрические хемосенсоры представляют собой один из наиболее востребованных классов сенсорных материалов благодаря высокой чувствительности, селективности, простоте регистрации сигнала и возможности визуального детектирования [1]. В связи с этим активно исследуются ксантеновые красители, в частности содержащие электронно-богатые гетероциклические фрагменты. В настоящей работе нами впервые синтезированы производные родаминов В и 6G, содержащие терминальный карбазольный заместитель.

Ионохромные свойства полученных конъюгатов были изучены в ацетонитриле в присутствии ряда катионов металлов (Na^+ , K^+ , Ba^{2+} , Zn^{2+} , Hg^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+}). Конъюгат на основе родамина В проявляет слабую активность только при взаимодействии с катионами меди(II), однако возникающее при этом розовое окрашивание быстро исчезает. Напротив, для производного родамина 6G в присутствии ионов Hg^{2+} и Cu^{2+} наблюдается устойчивое раскрытие спиролактаманного цикла [2] (см. схему), сопровождающееся появлением характерной розово-красной окраски раствора.



В электронных спектрах поглощения регистрируется появление новой полосы в области 530 нм. Одновременно наблюдается относительное увеличение интенсивности флуоресценции I/I_0 в 980 раз ($\lambda_{\text{fl}} = 556$ нм), что свидетельствует о высокой чувствительности и эффективности детектирования. Добавление анионов CN^- приводит к селективному разрушению образовавшегося *in situ* комплекса и регенерации исходного конъюгата.

Полученный конъюгат родамина 6G и карбазола представляет собой перспективную основу для создания новых сенсорных платформ с управляемыми спектрально-люминесцентными свойствами.

Исследование выполнено в рамках государственного задания Минобрнауки РФ (номер научной темы FENW-2026-0015), а также в рамках реализации государственного задания Южного научного центра РАН на 2026 г. (№ гос. рег. 125012000461-8, Е.Н. Шепеленко и А.Д. Дубонос).

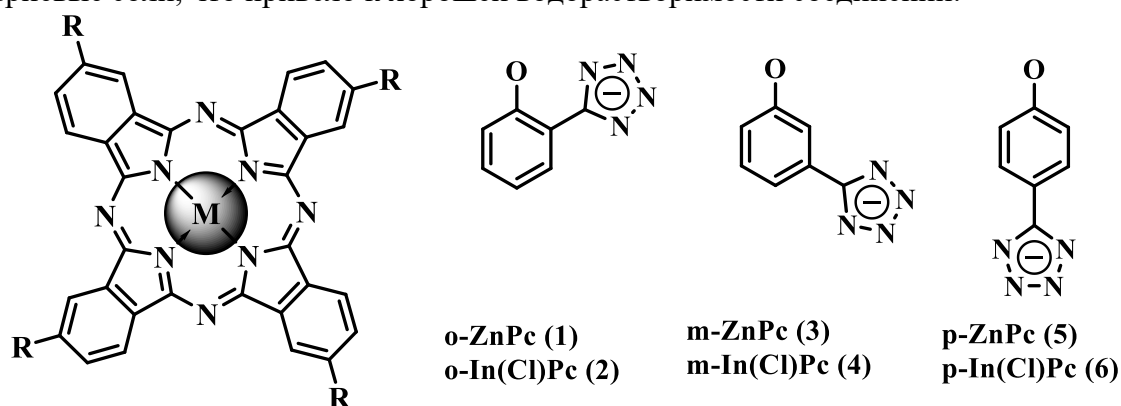
1. Khan J. // Journal of Fluorescence. 2024., V. 34., P. 2485–2494.
2. Chi W., Qi Q., Lee R., Xu Z., Liu X. // Journal of Physical Chemistry C. 2020., V.124., P. 3793–3801.

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ АНИОННОГО ЗАМЕСТИТЕЛЯ НА
ФОТОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЕРИФЕРИЙНО ЗАМЕЩЕННЫХ
МЕТАЛЛОФТАЛОЦИАНИНОВ

А.В. Зиминов, Д.В. Хотянович, К.А. Форсова

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), г. Санкт-Петербург, РФ
ziminov@inbox.ru

Водорастворимые металлофталочинины привлекают большое внимание в связи с потенциальным использованием в качестве фотосенсибилизаторов для фотодинамической терапии. В данной работе были синтезированы 6 новых комплексов фталочининов с различными металлами и периферийными заместителями, содержащими тетразольные гетероциклы (см. рисунок) и изучены их фотофизико-химические свойства (табл). Наличие тетразольных заместителей позволило получить их натриевые соли, что привело к хорошей водорастворимости соединений.



Таблица

Фотофизико-химические комплексы изученных металлофталочининов

Комплекс	Растворитель	$\lambda_{\max}$, нм	$\log \varepsilon$	Φ_{Δ}	$\Phi_d (\times 10^{-5})$
<i>o</i> -ZnPc (1)	ДМСО	683	4.85	0.48	2.6
	Вода	687	4.90	0.33	14.0
<i>o</i> -In(Cl)Pc (2)	ДМСО	685	4.51	0.69	1.7
	Вода	690	4.34	0.37	82.0
<i>m</i> -ZnPc (3)	ДМСО	683	4.94	0.56	1.2
	Вода	682	5.10	0.61	7.5
<i>m</i> -In(Cl)Pc (4)	ДМСО	696	4.69	0.77	2.2
	Вода	697	4.71	0.80	30.1
<i>p</i> -ZnPc (5)	ДМСО	685	5.10	0.76	4.7
	Вода	682	4.93	0.72	25.3
<i>p</i> -In(Cl)Pc (6)	ДМСО	693	4.65	0.90	8.1
	Вода	693	4.60	0.65	346.0

Показано, что положение гетероциклического фрагмента в заместителях не оказывает существенного влияния на максимум поглощения комплексов в различных растворителях, в тоже время коэффициент экстинкции и квантовый выход синглетного кислорода незначительно увеличиваются при переходе от наиболее стерически напряженных орто-комплексов (1, 2) к наименее напряженным комплексам (5, 6).

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки РФ (госзадание FSEN-2026-0003).

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ЖЕЛЕЗА(II)
С 2,6-ДИМЕРКАПТО-4-ИЗОПРОПИЛФЕНОЛОМ И ФЕНАНТРОЛИНОМ

К.А. Кулиев, Н.А. Вердизаде

*Азербайджанский государственный педагогический университет
kerim.kuliev.69@mail.ru*

Применение производных димеркаптофенолов в сочетании с гидрофобными органическими основаниями открывает новые возможности для экстракционного концентрирования и последующего анализа ионов металлов в сложных объектах. В данной работе рассматриваются условия образования и практического применения нового смешаннолигандного комплекса (СЛК) железа(II) с участием 2,6-димеркапто-4-изопропилфенола (ДМИПФ) и фенантролина (Фен).

Установлено, что количественная экстракция СЛК достигает максимума в интервале рН 5,8–7,3. Уменьшение выхода экстракции при повышении кислотности среды (снижении рН) объясняется нахождением ДМИПФ преимущественно в недиссоциированной форме, что препятствует эффективному комплексообразованию. В щелочной среде (рН>9) экстракция практически прекращается; это объясняется образованием в водной фазе неэкстрагируемых анионных форм $[\text{Fe}(\text{ДМИПФ})_2]^{4-}$ и $[\text{Fe}(\text{ДМИПФ})_3]^{7-}$, возникающих вследствие глубокой диссоциации сульфгидрильных групп реагента ($\text{pK}_2 = 8,85$). Кроме того, при высоких значениях рН процесс осложняется частичным гидролизом ионов металла. В оптимальных условиях степень экстракции железа(II) хлороформом в виде СЛК составляет 98,6%. Максимальный выход комплекса достигается при концентрациях ДМИПФ $8,8 \cdot 10^{-4}$ М и Фен $1,04 \cdot 10^{-3}$ М. Полученный комплекс характеризуется высокой устойчивостью: в органической фазе его свойства сохраняются более месяца. Спектральный максимум СЛК наблюдается при 575 нм. Молярный коэффициент светопоглощения составляет $3,9 \cdot 10^4$. ИК-спектроскопические данные подтверждают участие одной сульфгидрильной (-SH) и гидроксильной (-OH) групп ДМИПФ в координации с металлом (исчезновение полос при 2580 см^{-1} и 3460 см^{-1} соответственно). Наличие полосы при 1385 см^{-1} подтверждает вхождение фенантролина в состав внутренней сферы комплекса. Согласно данным термогравиметрии, термическая деструкция СЛК в интервале $490\text{--}580^\circ\text{C}$ сопровождается отщеплением молекул фенантролина, а при температурах выше 580°C происходит полный термолиз органической части с образованием оксида Fe_2O_3 .

Логарифм константы устойчивости комплекса составляет $\lg \beta = 19,25$. Предел обнаружения равен 10 нг/мл, а предел количественного определения - 33 нг/мл. Чувствительность по Сенделлу составляет $1,55 \text{ нг/см}^2$. Соблюдение основного закона светопоглощения наблюдается в интервале концентраций 0,14–0,19 мкг/мл. Уравнение градуировочного графика описывается выражением: $A = 0,045 + 0,0596C$

Разработанный экстракционно-спектрофотометрический метод была успешно применена для определения содержания железа в коже и косточках граната.

ЭКСТРАКЦИОННО-СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ
ТИТАНА С 2,6-ДИТИОЛ-4-втор-БУТИЛФЕНОЛОМ И ГИДРОФОБНЫМИ
АМИНАМИ

К.А. Кулиев

*Азербайджанский Государственный Педагогический Университет
kerim.kuliev.69@mail.ru*

Настоящая работа посвящена спектрофотометрическому изучению разнолигандных комплексов (РЛК) титана с 2,6-димеркапто-4-втор-бутилфенолом (ДМВБФ) и гидрофобными аминами (Ам), а также исследованию их характеристик. ДМВБФ образует с титаном окрашенный комплекс, нерастворимый в неполярных органических растворителях, причем опыты по электромиграции и анионному обмену подтвердили анионную природу этого однороднолигандного комплекса. При введении в систему таких гидрофобных аминов, как анилин, N-метиланилин и N,N-диметиланилин, наблюдается экстракция анионного комплекса в органическую фазу в виде РЛК. Наилучшими экстрагентами проявили себя хлороформ, дихлорэтан и четыреххлористый углерод, при этом однократная экстракция хлороформом позволяет извлечь 97,5-98,0% титана. Оптимальным для формирования и экстракции ионных ассоциатов является рН 1,2-3,2, а наличие одного максимума оптической плотности подтверждает образование одного соединения.

РЛК титана образуются при небольшом избытке реагентов: оптимальные концентрации составляют $0,96 \cdot 10^{-3}$ моль/л для ДМВБФ и $1,12 \cdot 10^{-3}$ моль/л для Ам. Данные комплексы стабильны в растворителях и не разлагаются более месяца после экстракции, достигая максимальной оптической плотности за 20 минут (или мгновенно при нагревании до 30°C). Максимальный аналитический сигнал наблюдается при 425-438 нм, а молярные коэффициенты поглощения составляют $\epsilon = (2,54-2,73) \cdot 10^4$ при высоком контрасте реакций (комплексы желтые, исходные реагенты бесцветны). Стехиометрия комплексов, определенная методами сдвига равновесия и относительного выхода, показала, что на один моль металла приходятся два моля ДМВБФ и два моля Ам. В процессе комплексообразования титан вытесняет по одному протону из каждой молекулы ДМВБФ. ИК-спектры подтверждают участие одной из -SH групп и группы -ОН (в ионизированном состоянии) в формировании координационной связи, а также наличие протонированного анилина.

Расчеты показали, что РЛК в органической фазе находятся в мономерной форме и не полимеризуются. Механизм образования заключается во взаимодействии ионов титана с двумя молекулами ДТБФ с образованием двухзарядного анионного комплекса, который экстрагируется двумя молекулами протонированного амина. Экстракты подчиняются основному закону светопоглощения при концентрациях 0,05-10 мкг/см³, а предел обнаружения титана составляет 11-15 нг/мл. Мешающее влияние Fe(III) устранялось тиогликолевой или ортофосфорной кислотой, V(IV) – аскорбиновой кислотой, Cu(II) – тиомочевинной, а Mo(VI) и Nb(V) – ортофосфат-ионом. Предложенные методы определения титана проверены на различных объектах: алюминии, сточных и морских водах, стали.

ИЗУЧЕНИЕ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ Mo(VI)
С 3-[(2-ФТОРФЕНИЛ)ГИДРАЗОНО]ПЕНТАН-2,4-ДИОНОМ

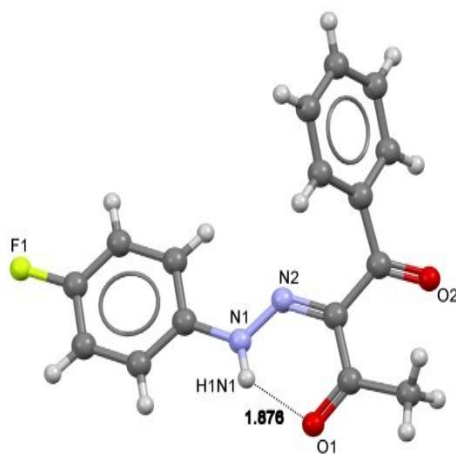
Ч.А. Маммадова, С.Р. Гаджиева

Бакинский государственный университет, химический факультет,

Az1148. Азербайджан, Баку, ул. 3.Халилова23

Chinara.mamedova.86@mail.ru

В данной работе производное бензоилацетона - 3-[(2-фторфенил)гидразоно]пентан-2,4-дион предложен как новый органический реагент для спектрофотометрического определения молибдена. Реагент был синтезирован известным методом. Изучено строение данного реагента методами рентгеноструктурного анализа (РСА) и ЯМР-спектроскопии:



^1H ЯМР спектр ($\text{DMSO}-d_6, \delta$): 2,31 (s, 3H, CH_3), 6,77–7,86 (5H, C_6H_5 вэ 4H, C_6H_4), 13,27 (s, 1H, NH). δ : 2,24 (s, 3H, CH_3), 6,77–7,86 (5H, C_6H_5 вэ 4H, C_6H_4), 14,44 (s, 1H, NH).

^{13}C $\{^1\text{H}\}$ ЯМР (100,61 MHz, $\text{DMSO}-d_6, \delta$): 26,4 (CH_3), 112,3 (Ar-NH-N), 128,4, 128,6, 133,1, 133,7 вэ 135,5 (Ar-H), 137,8 ($\text{C}=\text{N}$), 139,7 (Ar-C=O), 141,8 (Ar-F), 191,7 вэ 194,9 ($\text{C}=\text{O}$). δ : 31,1 (CH_3), 114,6 (Ar-NH-N), 126,5, 128,8, 134,4, 135,2 вэ 135,9 (Ar-H), 139,2 ($\text{C}=\text{N}$), 141,2 (Ar-C=O), 145,1 (Ar-F), 196,1 вэ 198,2 ($\text{C}=\text{O}$).

Спектры поглощения комплекса изучались фотометрическим методом в диапазоне длин волн 315–600 нм в зависимости от pH. Был исследован оптические условия комплексообразования молибдена с реагентом. Установлено, что оптимальные условия наблюдаются при pH 5, с максимумом поглощением при $\lambda_{\text{max}} = 505 \text{ нм}$. Изучена кинетика комплексообразования, показано, что оптическая плотность комплексов остается стабильной в течение 24 часов. Молярный коэффициент светопоглощения комплекса Mo(VI)-R при $\lambda_{\text{опт}}$ равно 22500. Закон Бера соблюдается в диапазоне концентрации молибдена 0,294–7,36 мкг/мл. Методом изомолярных серий и Старика-Барбанеля было определено соотношение компонентов в комплексе. Все методы показали, что соотношения в комплексе Mo:R = 1:2. Изучено влияние посторонних ионов на образование комплекса Mo(VI)-R и установлено, что большинство металлов, даже в высоких концентрациях, не мешают определению молибдена. Разработана методика спектрофотометрического определения молибдат иона, которая применена к анализу стандартных образцах сплавов.

МУЛЬТИПЛЕТНАЯ СТРУКТУРА ЛИНИИ Yb 4D В РАЗЛИЧНОМ
КООРДИНАЦИОННОМ ОКРУЖЕНИИ

В.И. Немтинов¹, А.В. Шурыгин¹, Е.А. Шрамков², В.В. Короченцев¹

¹ Дальневосточный федеральный университет, г. Владивосток, Россия

² Курчатовский институт, г. Москва, Россия

memtinov.vi@dvfu.ru

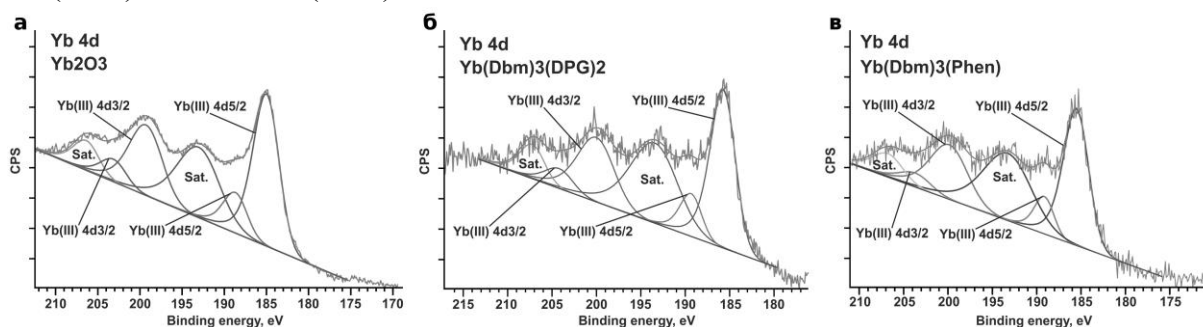
Координационные соединения Yb³⁺ с β-дикетонатными и N-донорными лигандами представляют интерес как материалы, люминесцирующие в ближней ИК-области. Эффективность люминесценции в таких системах во многом определяется электронным состоянием иона-эмиттера, поэтому для установления влияния лигандного окружения на электронное состояние иттербия выполнен сравнительный РФЭС-анализ оксида, и комплексных соединений.

РФЭС-спектры регистрировались на сверхвысоковакуумном фотоэлектронном спектрометре Omicron (Германия) радиус анализатора 125 мм источник Mg Kα (1253,6 эВ). Калибровка выполнялась по линии C 1s алифатического углерода (285,0 эВ), обработка данных производилась в программе CasaXPS [1].

Сложная форма линии Yb 4d (см. рисунок) обусловлена спин-орбитальным и мультиплетным расщеплениями, а также shake-up сателлитами. Первое формирует полосы 4d5/2 и 4d3/2, а второе следствие взаимодействия 4d-фотовакансии с электронами открытой 4f-оболочки.

Для Yb₂O₃ в области 4d5/2 выделены компоненты Yb³⁺ при 184,74 (основная) и 188,44 (мультиплетная) эВ. В Yb(Dbм)₃(Phen) аналогичные компоненты располагаются при 185,28 и 188,95 эВ. Для Yb(Dbм)₃(DPG)₂ положение компонент Yb³⁺ 185,49 и 189,14 эВ. Спин-орбитальное расщепление между 4d5/2 и 4d3/2 составляет 14,02 эВ [2].

Разложение спектров образцов в области Yb 4d 5/2 демонстрирует схожую структуру, но положения линий при переходе от оксида к комплексам испытывают систематический сдвиг в сторону больших энергий связи от 184,74 эВ (Yb₂O₃) к 185,28 эВ (Phen) и 185,49 эВ (DPG).



Тонкая структура Yb 4d для Yb₂O₃ (а), Yb(Dbм)₃(DPG)₂ (б) и Yb(Dbм)₃(Phen) (в)

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

1. Fairley N., Fernandez V., Richard-Plouet M. et al. Systematic and collaborative approach to problem solving using X-ray photoelectron spectroscopy // Applied Surface Science Advances. 2021. V. 5. 100112.

2. Shurygin A.V., Rivas D.A., Kurbatov I.A. et al. Synthesis, electronic structure and optical properties of dibenzoylmethanate Yb³⁺ complexes with 1,3-diphenylguanidine // Journal of Molecular Structure. 2026. V. 1352. 144358.

СПЕКТРАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ БРОМИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ
КОБАЛЬТА(II) С ИЗОМЕРНЫМИ АМИНОБРОММЕТИЛПИРИДИНАМИ

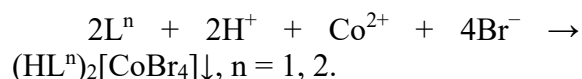
А.Н. Проценко, С.А. Назаренко, О.Г. Шакирова

*Комсомольский-на-Амуре государственный университет, г. Комсомольск-на-Амуре,
Россия*

Protsenko.chem@gmail.com

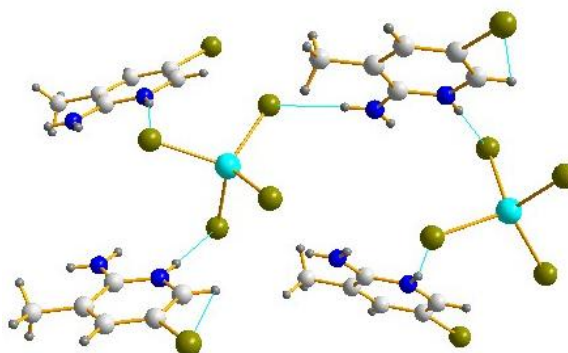
Галогенидные комплексы переходных 3d-металлов (М) с азотсодержащими гетероциклами (L) состава (HL)₂[MHal₄] нашли широкое применение в материаловедении как функциональные материалы с магнитными, оптическими, люминесцентными, электрохимическими свойствами, а также в катализе [1].

Нами синтезированы новые тетрабромидные комплексы кобальта(II) состава (HL¹)₂[CoBr₄] (**1**) (рис.) и (HL²)₂[CoBr₄] (**2**) с изомерными основаниями: L¹ - 2-амино-5-бром-3-метилпиридином и L² - 2-амино-3-бром-5-метилпиридином при соотношении металл : основание=1:2 в кислой среде по реакции:



В обоих случаях образовывались синие кристаллические осадки.

В ИК-спектрах исходных оснований наблюдаются полосы $\nu(NH_2)$ при 3466 см⁻¹ и 3296 см⁻¹ для L¹, и 3457 см⁻¹ и 3278 см⁻¹ для L² (табл. 1). В комплексах появляется очень широкая полоса в интервале 3450–2800 см⁻¹, что указывает как на присутствие $\nu(NH_2)$, так и на проявление полосы валентных колебаний $\nu(NH^+)$, свидетельствующей о протонировании атома азота пиридинового кольца. Полосы колебаний кольца (R_{ring}) при этом сместились в высокочастотную область.



Структура комплекса **1**

Таблица

Характеристические ИК-полосы, см⁻¹

	$\nu(NH_2)$	$\nu(C_{arene}-H)$	$\nu(C_{sp^3}-H)$	R _{ring}
L¹	3466	3142	2919 2856	1636
	3296			1575
	3223			1471
				1438
L²	3457	3139 2917	2948 2918	1625
	3278			1595
	3235			1541
				1478
1	3450–2800	3077 3020	2937 2889	1649
				1615
				1560
				1451
2	3450–2800	3174 3031	2921 2891 2855	1652
				1622
				1596
				1534
				1455

1. Protsenko A.E., Protsenko, A.N., Shakirova, O.G., Zhelevskaya, D.D. oordination compound (2,3,5-triphenyltetrazolium)₂[CuBr₄] as catalyst for the curing process of epoxy vinyl ester binders // International Journal of Molecular Sciences. 2023., Т. 24., №. 14., С. 11808.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 26-29-20305, <https://rscf.ru/project/26-29-20305/>

**СТРУКТУРНО-ЭЛЕКТРОННЫЕ КОРРЕЛЯЦИИ В АДДУКТАХ ER ПО
ДАНЫМ РФЭС И СПЕКТРОСКОПИИ РЕНТГЕНОВСКОГО ПОГЛОЩЕНИЯ**

*А.В. Шурьгин, Д.Х. Дакамин, Я.Г. Зернов, К.А. Перваков, В.И. Немтинов,
С.М. Писарев, В.В. Короченцев*

*Дальневосточный Федеральный Университет, г. Владивосток, РФ
shurygin.av@dvfu.ru*

Аддукты β -дикетонатов лантаноидов с нейтральными N- и O-донорными лигандами [1, 2] являются перспективными молекулярными материалами для фотоники благодаря характерной ИК-люминесценции ионов Er^{3+} ($\sim 1,53$ мкм). Однако взаимосвязь между электронным строением и локальной структурой в таких системах часто остается нераскрытой из-за дефицита экспериментальных данных и структурной разупорядоченности. В данной работе представлено систематическое исследование трех аддуктов эрбия $\text{Er}(\text{Hfac})_3(\text{Phen})_2$, $\text{Er}(\text{Dbm})_3(\text{TPPO})_2$ и $\text{Er}(\text{Hfac})_3(\text{TPPO})_2$, выполненное с использованием комплексного подхода, объединяющего рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию (XPS), спектроскопию рентгеновского поглощения (EXAFS на L_3 -крае Er) и расчеты в рамках теории функционала плотности (DFT).

Методом EXAFS установлено, что замена Phen на TPPO и варьирование β -дикетонатного лиганда не изменяют ближнюю координационную сферу эрбия, но приводят к значительной перестройке дальних углеродных и фосфорсодержащих оболочек, что отражается в изменении формы Фурье-преобразованных спектров EXAFS.

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия выявила, что все комплексы содержат ионы Er в степени окисления +3. Химические сдвиги линий Er 4d, O 1s, N 1s, P 2p и F 1s количественно охарактеризованы. Установлено, что введение фторированных лигандов (Hfac) приводит к смещению линий Er 4d в область более высоких энергий связи, что указывает на уменьшение электронной плотности на центральном ионе по сравнению с нефторированным Dbm-производным. В спектрах C 1s идентифицированы компоненты CF_3 и радиационно-индуцированные CF-фрагменты, а в спектрах O 1s — состояния, соответствующие координации кислорода к металлу и фосфор- или углерод-кислородным связям. Для $\text{Er}(\text{Hfac})_3(\text{Phen})_2$ зафиксирована линия N 1s, соответствующая фенантролиновому азоту. Обнаруженные низкоинтенсивные спутники в области Er 4d предположительно обусловлены многоэлектронными эффектами и мультиплетным расщеплением.

Предложен подход к установлению предсказательной корреляции между лигандным окружением и электронными параметрами основного состояния. Полученные результаты восполняют пробел в экспериментальном понимании электронной структуры аддуктов эрбия и создают основу для рационального дизайна люминесцентных материалов с заданными фотофизическими свойствами.

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

1. Shurygin A.V., et. al. Synthesis, electronic structure and optical properties of dibenzoylmethanate Yb^{3+} complexes with 1,3-diphenylguanidine // Journal of Molecular Structure. 2026., V. 1352, 144358.

2. Shurygin A.V., et. al. Electronic Structure and Optical Properties of the Adducts of Er^{3+} and Yb^{3+} Thenoyltrifluoroacetate with TPPO // Journal of Structural Chemistry. 2023., V. 64, P. 2404–2416.

СЕКЦИЯ

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

КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ МЕДИ(I) С ПИРИДИЛАЗОЛАМИ КАК ПЕРСПЕКТИВНАЯ ПЛАТФОРМА НОВЫХ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

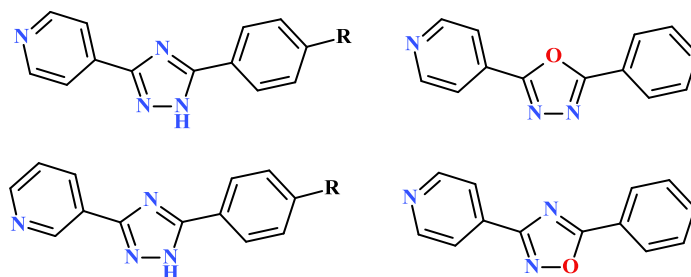
А.Н. Гусев, К.С. Захаров, Е.А. Замниус, Е.В. Брага.

Крымский федеральный университет им. В.И. Вернадского

e-mail: galex0330@gmail.com

За последние несколько десятилетий интерес к галогенидным гибридным материалам на основе меди заметно вырос поскольку они становятся мощной альтернативой люминесцентным материалам, не содержащим редкоземельных элементов (РЗЭ) и благородных металлов.

В докладе будут представлены результаты исследования структурных особенностей и оптических свойств представительной серии галогенидных координационных соединений меди(I) с пиридилазолами следующего строения.



Синтезировано и исследовано более 40 новых комплексов меди(I), среди которых: дискретные моно-, би-, трех-, тетра- и гексаядерные, а также полимерные соединения. Спектральными и квантово-химическими методами исследовано электронное строение синтезированных комплексов, а также их физико-химические и фотофизические свойства. Все комплексы демонстрируют фотолюминесценцию в видимой области с эффективностью вплоть до $\approx 100\%$. Биядерные комплексы демонстрируют классическую фосфоресцентную люминесценцию за счет $^3\text{MLCT}$ переходов, при этом для большинства мооядерных комплексов характерна TADF-люминесценция. Излучение комплексов демонстрирует чувствительность к механическим воздействиям (механохромизм), парам растворителей (сольватохромизм) и температуре (термохромизм).

Комплексы демонстрируют высокую термическую стабильность и растворимость в малополярных растворителях, что позволяет получать на их основе тонкие пленки методом вакуумного напыления и центрифугирования. Немаловажным фактором оказалось наличие в структуре комплексов пиридилазольных фрагментов, обеспечивающих улучшение электрон-транспортных свойств и, как результат, позволило создать эффективные электролюминесцентные устройства на основе синтезированных комплексов с яркостью до 10000 Кд/м^2 и эффективностью EQE до 23% .

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект № 25-23-01075

ХИРАЛЬНЫЕ ЭМИТТЕРЫ Re(I) НА ОСНОВЕ ПИНО-4,5-ДИАЗАФЛУОРЕНА, ОБЛАДАЮЩИЕ ЦИРКУЛЯРНО-ПОЛЯРИЗОВАННОЙ ФОТО- И ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЕЙ

М.П. Давыдова,¹ А.В. Артемьев,¹ Е.С. Васильев²

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

² Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН г.

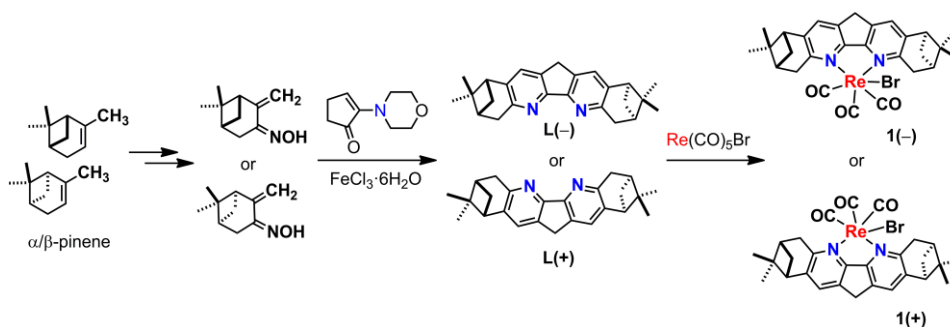
Новосибирск, Россия

m_davydova@mail.ru

Разработка новых хиральных эмиттеров Re(I) остаётся важнейшей задачей для применения в области циркулярно-поляризованной люминесценции [1]. Не менее важной и до сих пор недостаточно изученной проблемой является определение энантиомер-специфической биоактивности хиральных комплексов Re(I).

В настоящей работе нами была синтезирована пара энантиомерных комплексов (+/-)-[Re(CO)₃(L)Br] на основе пино-4,5-диазафлуорена [2]. При комнатной температуре эти эмиттеры демонстрируют яркую зелёную циркулярно-поляризованную люминесценцию как в растворе, так и в твёрдом состоянии со значениями |g_{lum}| порядка 10⁻³. На основе этих новых хиральных эмиттеров были изготовлены органические светодиоды (OLED) с зелёной электролюминесценцией.

Полученные комплексы Re(I) также продемонстрировали выраженную энантиомер-зависимую цитотоксичность: по отношению к разным клеточным линиям один из энантиомеров более или менее активен по сравнению с другим.



Синтез хиральных комплексов Re(I) на основе пино-4,5-диазафлуорена.

Полученные результаты имеют значение как для оптоэлектроники, так и для биомедицины. Показано, что хиральные комплексы Re(I) являются перспективными кандидатами для применения в хиральной фотонике и таргетных биомедицинских приложениях.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ – проект № 25-23-00490.

1. M. P. Davydova, T. Xu, A. M. Agafontsev, L. Meng, M. Wolff, M. Y. Petyuk, I. Y. Bagryanskaya, A. S. Berezin, A. V. Tkachev, H. Meng, A. V. Artem'ev. Toward Rhenium-Based Circularly Polarized OLEDs Using Tailored Chiral Re(CO)₃ Emitters // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2025, 64, e202419788.

2. M. P. Davydova, Y. Tan, Y. Ai, M. Wolff, L. S. Klyushova, E. S. Vasilyev, I. Yu. Bagryanskaya, M. I. Rakhmanova, S. Gong, A. V. Artem'ev. Chiral Diazafluorene-Based Re(I) Emitters Showing Circularly Polarized Photo-/Electroluminescence and Enantiomer-Dependent Cytotoxicity // *Adv. Opt. Mater.*, 2026 V. 14, № 21, e71303.

КОМПЛЕКСЫ ДВУХВАЛЕНТНОГО ЕВРОПИЯ С ЦИАНОМЕТАЛЛАТАМИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

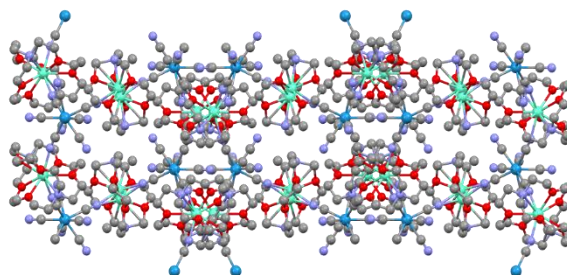
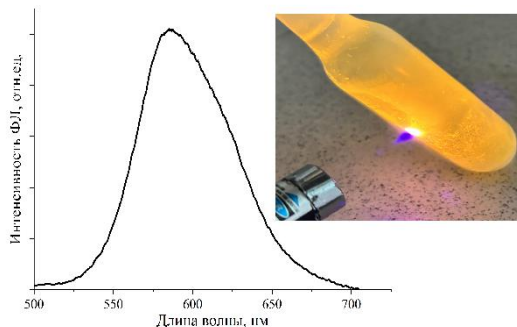
С.К. Полякова, Т.В. Балашова, В.А. Ильичев, М.Н. Бочкарев

ИМХ РАН, г. Нижний Новгород, Россия

polyakova@iomc.ras.ru

Сочетание металлов f- и d-блоков в полицианометаллатах лантаноидов предопределяет разнообразие их физико-химических свойств, востребованных при создании эффективных люминофоров, пористых материалов и катализаторов. Большинство работ в области этих соединений посвящено комплексам трехвалентных лантаноидов, в то время как исследования металлоцианатов с ионами Ln^{2+} ограничены лишь несколькими примерами [1].

Реакциями метатезиса диiodида европия с цианометаллатами переходных металлов (Mo, W, Fe, Co) получены новые координационные полимеры (КП) различной размерности. Согласно данным монокристаллической рентгеновской дифракции, комплекс Eu на основе цианометаллата вольфрама характеризуется сетчатой структурой (рис. 1), а производное с $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{3-}$ представляет собой одномерные цепочки. Данные соединения не проявляют люминесцентной активности. В то же время для КП $\{\text{Eu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]\}_n$ обнаружена фотолюминесценция двухвалентного европия в виде широкой полосы с максимумом при 580 нм (рис. 2). Установлено, что снижение температуры до 77 К приводит к существенному росту интенсивности излучения, что указывает на перспективность данного соединения для низкотемпературных оптических приложений.

Рис. 1. Строение КП $\{\text{Eu}[2.2.2]\text{cryptand}\}_{1.5}[\text{W}(\text{CN})_8]\}_n$ Рис. 2. Спектр ФЛ $\{\text{Eu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]\}_n$ (λ_{ex} 405 нм)

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 25-23-00859).

1. а) Knoeppel D.W. et al. Unusual One-Dimensional Ladder Structures Containing Divalent Europium and the Tetracyanometalates $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ and $\text{Pt}(\text{CN})_4^{2-}$ // *Inorg. Chem.* 1996. V. 35., P. 5328-5334; б) Ilchev V.A. et al. Tetracyanidoborates of Divalent Eu and Yb 3D Metal–Organic Frameworks with Cubic Structure. Thermochromic Luminescence and Slow Relaxation of Magnetization of $\text{Eu}[\text{B}(\text{CN})_4]_2$ // *Chem. Mater.* 2025, V. 37., P. 3685–3695.

ДВУХПОЛОСНАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КОМПЛЕКСОВ МЕДИ(I) С ФОСФИНОВЫМИ ЛИГАНДАМИ

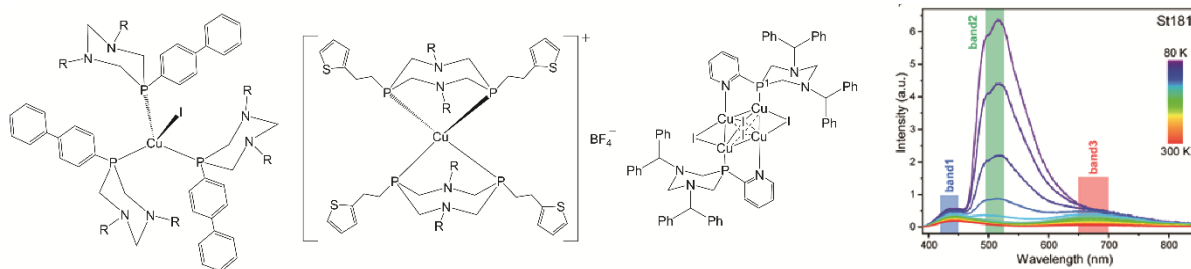
**И.Д. Стрельник¹, К.Д. Ахмадгалеев¹, И.Р. Даянова¹, Т.П. Герасимова¹,
И.Е. Колесников², А.А. Карасик¹**

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

²РЦ «Оптические и лазерные методы исследования вещества» СПбГУ, г. Санкт-
Петербург, Россия
igorstrelnik@mail.ru

Комплексы меди(I) с фосфиновыми лигандами активно исследуются как люминофоры для создания люминесцентных материалов с обширным спектром применения [1]. Ключевой особенностью этого класса соединений является люминесценция, обусловленная электронными переходами с переносом заряда с металла на лиганд, которая является чувствительной к изменениям в локальном окружении молекул комплекса. Как правило, комплексы меди(I), как и другие люминофоры, проявляют однополосную эмиссию в видимой области спектра. Однако, для некоторых типов структур комплексов меди(I) возможно проявление люминесценции, содержащей две и более спектрально разделенных полос [2].

Нами синтезирован ряд моно- и полиядерных комплексов меди(I) (Рисунок 1) с циклическими PN-лигандами с целью получения эмиттеров, проявляющих двухполосную люминесценцию. Установлено, что трансформации геометрии комплексов меди(I) является причиной проявления двухполосной люминесценции.



Структуры исследуемых комплексов меди(I)

Проявляемая комплексами меди(I) с циклическими PN-лигандами двухполосная люминесценция является чувствительной к изменениям температуры, что проявляется в изменении относительной интенсивности двух полос эмиссии. Данная характеристика была использована для формирования термочувствительных сенсоров, работающих на основе люминесцентного ратиометрического подхода. Таким образом открываются перспектива использования комплексов меди(I) к люминесцентным ратиометрическим термометров.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ 25-63-00021

1. Beaudelot J. Photoactive Copper Complexes: Properties and Applications // ChemRev. 2022., T.122, №22, С. 16365–16609

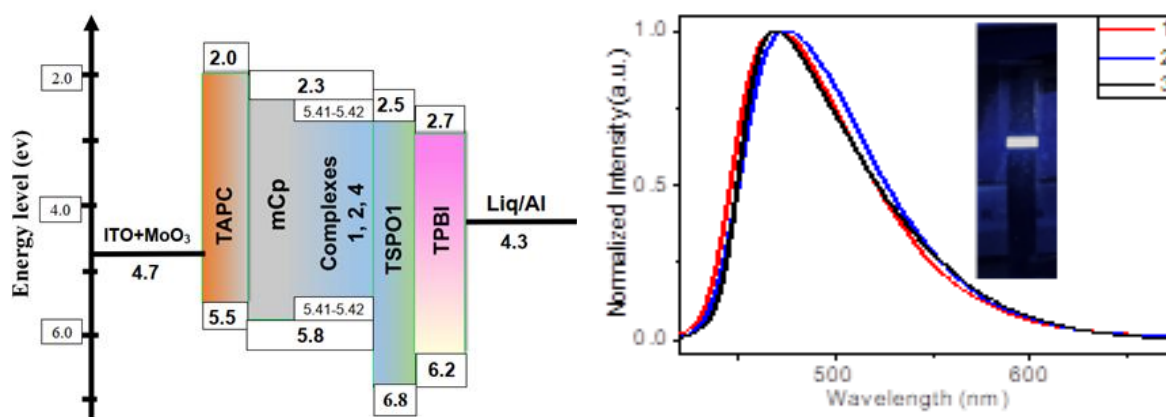
2. Strel'nik I.D., Is dual emission of copper subgroup d10-metal complexes a necessary and sufficient condition for ratiometric luminescence thermometry? // MendComm. 2024., T.34, №4, С. 457–471

**ПЕРСПЕКТИВЫ ПРАКТИЧЕСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ
СОЕДИНЕНИЙ ЦИНКА НА ОСНОВЕ АЦИЛГИДРАЗОНОВ
2-ТОЗИЛАМИНОБЕНЗАЛЬДЕГИДА КАК ЭММИТЕРОВ
В OLED-УСТРОЙСТВАХ И БИОВИЗУАЛИЗАЦИИ БИОЛОГИЧЕСКИХ
ПРОЦЕССОВ**

Е.В. Брага, А.Н. Гусев, К.С. Захаров

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

Координационные соединения цинка с азометиновыми производными привлекают внимание исследователей как перспективные люминесцентные материалы. В работе получены пять новых координационных соединений цинка на основе N-[[2-(п-толилсульфониламино)-фенил]-метиленамино]-4R-бензамида (где R = H (HL1), CH₃ (HL2), CH₃O (HL3), F (HL4), Cl (HL5)). Конкурентным преимуществом данных соединений является их яркая и эффективная фотолюминесценция как в растворах, так и в твердом состоянии в сочетании с хорошей растворимостью в полярных растворителях, доступностью и термической устойчивостью. Целевые соединения легко получаются взаимодействием ацетата цинка с соответствующими гидразонами в этаноле. Комплексы полностью охарактеризованы методами элементного и термического анализов, ИК- и ЯМР-спектроскопии. Строение комплексов в кристаллах установлено по данным рентгеноструктурного анализа. Комплексы в твердом состоянии демонстрируют эмиссию в синей области спектра с максимумом при 440-470 нм и эффективностью 21-34%. Спектральные изменения в системе гидразон-Zn²⁺ позволяют использовать синтезированные соединения для биовизуализации внутриклеточных процессов, а именно раковых образований и инфаркта миокарда. Кроме этого, данные комплексы являются перспективными синими эмиттерами для электролюминесцентных устройств яркостью до 3000 Кд/м² и EQE 3%.



Структура и спектры электролюминесценции OLED на основе ZnL1, ZnL2, ZnL4

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ №25-22-00143

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СЕНСОРНЫЕ СВОЙСТВА НОВЫХ КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНОГО 2,1,3-БЕНЗОТИАДИАЗОЛА. ДЕТЕКТИРОВАНИЕ ИОНОВ ГАЛЛИЯ И ВИСМУТА

Е.Р. Дудко¹, М.В. Грингольц², А.С. Потапов¹

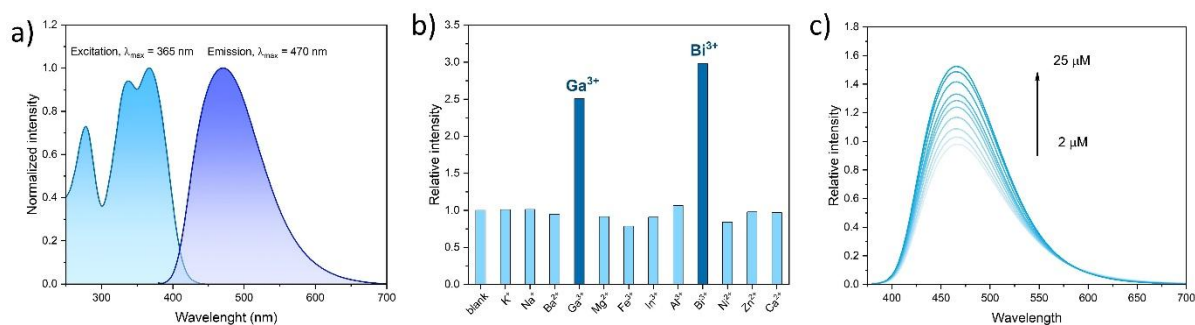
¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева, г. Новосибирск, Россия

²Университет ИТМО, г. Санкт-Петербург, Россия

dudko_er@mail.ru

Разработка новых методов определения загрязнителей окружающей среды становится перспективным направлением современных исследований. Металл-органические координационные полимеры (МОКП), обладающие люминесцентными свойствами, могут использоваться в качестве потенциальных сенсоров для люминесцентного детектирования. Нанесение сенсорного МОКП на бумажную или полимерную подложку позволит создать экспресс-индикаторы для качественного или полуколичественного определения аналита без использования дополнительного оборудования.

В данной работе был синтезирован и охарактеризован новый лиганд – 4,6-ди(4-карбоксипиразол-1-ил)-2,1,3-бензотиадиазол. На его основе был получен координационный полимер [Zn(phen)(L_S)] (где phen – 1,10-фенантролин). Для этого полимера изучены люминесцентные свойства, определен квантовый выход, время жизни возбужденного состояния. Для суспензии МОКП в этаноле обнаружено заметное увеличение интенсивности люминесценции в присутствии ионов Ga³⁺ и Bi³⁺. Изучена зависимость интенсивности люминесценции от концентрации аналитов и определены пределы обнаружения, которые составили 0,58 и 0,44 mM соответственно (см. рисунок). Была показана возможность быстрого полуколичественного определения содержания перечисленных ионов в растворе. Селективность и чувствительность [Zn(phen)(L_S)] делает его перспективным кандидатом для разработки портативных флуоресцентных сенсоров, применимых в мониторинге и аналитической химии.



Спектры возбуждения и эмиссии (a), люминесцентный отклик суспензии [Zn(phen)(L_S)] на катионы металлов (b) и увеличение интенсивности люминесценции суспензии при увеличении концентрации ионов «Bi³⁺» (c)

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (грант № 25-13-00395).

КОНДЕНСИРОВАННЫЕ π -СИСТЕМЫ, ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫЕ ФОСФИНОКСИДАМИ, КАК ИНСТРУМЕНТ ДЛЯ ГЕНЕРАЦИИ ДВОЙНОЙ ЭМИССИИ В КОМПЛЕКСАХ Au(III)

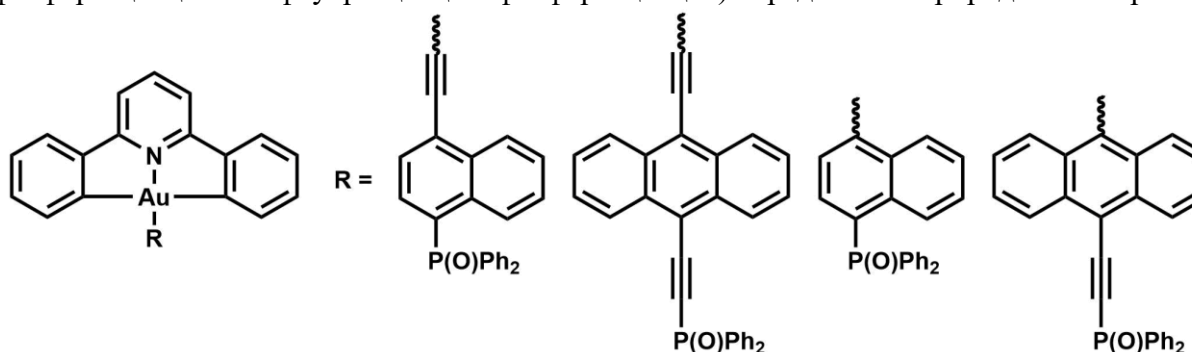
М.Е. Лугинин, Е.В. Грачёва

*Санкт-Петербургский государственный университет, г. Санкт-Петербург, Россия
m.luginin@spbu.ru*

Бисциклометаллированные комплексы Au(III) являются перспективными кандидатами для создания OLED [1]. Однако на сегодняшний день существует ограниченное количество работ [2,3], в которых химический дизайн данных комплексов предполагает наличие конденсированных линкеров в структуре вспомогательных лигандов. Такие линкеры могут вносить собственные возбуждённые состояния, конкурирующие с эмиссией C^N^C -фрагмента.

Кроме того, одним из трендов в синтезе мономолекулярных эмиттеров для излучающего слоя является использование фосфиноксидной группы, которая улучшает электрон-транспортные свойства молекулы [4].

В данной работе мы представляем ряд алкинильных и арильных комплексов Au(III), вспомогательный лиганд которых содержит π -конденсированную систему, функционализированную фосфиноксидной группой (см. рисунок)[5,6]. Показано, что такой химический дизайн позволяет получать эмиттеры, демонстрирующие двухполосную эмиссию как в растворе, так и в твёрдой фазе, причём тип эмиссии (фосфоресценция–фосфоресценция или флуоресценция–фосфоресценция) определяется природой линкера.



Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда № 24-13-00024, <https://rscf.ru/en/project/24-13-00024/>.

1. Wong K.M.-C. et al. A novel class of phosphorescent gold(III) alkynyl-based organic light-emitting devices with tunable colour // Chem. Commun. 2005. № 23. P. 2906.
2. Currie L. et al. Luminescent Gold(III) Thiolates: Supramolecular Interactions Trigger and Control Switchable Photoemissions from Bimolecular Excited States // Chem. – A Eur. J. 2017. Vol. 23, № 1. P. 105–113.
3. Yim K. et al. Luminescent Bis-Cyclometalated Gold(III) Complexes with Alkynyl Ligands of Hexaphenylbenzene and Hexabenzocoronene Derivatives and Their Supramolecular Assembly // Chem. – A Eur. J. 2017. Vol. 23, № 24. P. 5772–5786.
4. Jeon S.O., Lee J.Y. Phosphine oxide derivatives for organic light emitting diodes // J. Mater. Chem. 2012. Vol. 22, № 10. P. 4233–4243.
5. Luginin M. et al. Cyclometalated Au(III) complexes with alkynylphosphine oxide ligands: synthesis and photophysical properties // Dalt. Trans. 2025. Vol. 54, № 7. P. 2950–2963.
6. Luginin M., Sizova A., Grachova E. Cyclometalated Au(III) complexes with arylphosphine oxide ligands: synthesis, characterization, and features of photophysical properties in solution and in the solid state // Opt. Mater. (Amst). 2026. Vol. 175. P. 118017.

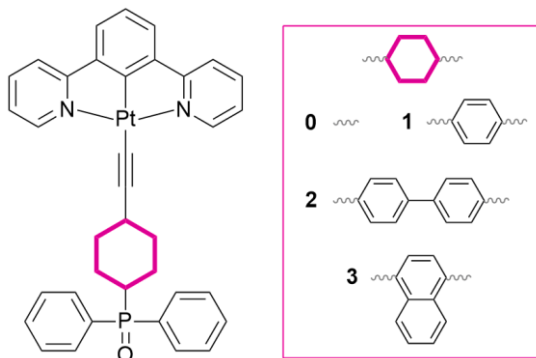
ЦИКЛОМЕТАЛЛИРОВАННЫЕ КОМПЛЕКСЫ ПЛАТИНЫ(II), НЕСУЩИЕ ФОСФИНОКСИДНУЮ ГРУППУ НА ПЕРИФЕРИИ: СИНТЕЗ И МНОГООБРАЗИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СВОЙСТВ

А.В. Падерина, Е.В. Грачёва

*Санкт-Петербургский государственный университет, г. Санкт-Петербург, Россия
a.paderina@spbu.ru*

Плоско-квадратные комплексы платины(II) широко известны своей способностью к агрегации, которая может приводить к разительному изменению люминесцентных свойств. Использование циклометаллирующих тридентатных лигандов для таких систем является элегантным решением, закрывающим одновременно две проблемы: эти лиганды не препятствуют образованию агрегатов, а также понижают энергии излучающих состояний, сводя на нет безызлучательные металл-центрированные переходы. Одним из наиболее удачных лигандов такого типа является 1,3-ди(2-пиридин-ил)бензол [1]. Дополнительный монодентатный лиганд может быть использован для дополнительной настройки люминесцентных свойств [2].

В настоящей работе были синтезированы четыре N^2C^1N комплекса платины с дополнительным алкинильным лигандом, несущим $P=O$ фрагмент на периферии (см. рисунок). Фосфиноксид интересен как с точки зрения возможного участия в нековалентных взаимодействиях, так и как усилитель электрон-транспортных свойств в OLED устройствах. Вариация линкеров в системах «донор-линкер-акцептор», которыми являются алкинилфосфиноксидные лиганды, позволяет тонко настраивать люминесцентные свойства в твёрдой фазе.



Для всех полученных соединений проведены всесторонние исследования фотофизических свойств как в растворе, так и в твёрдой фазе. Проверен люминесцентный отклик на галогензамещённые бензолы, исследованы изменения эмиссии при допировании тонких плёнок и в системах «хороший-плохой» растворитель.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РНФ №24-13-00024 с использованием оборудования Ресурсных центров Научного парка СПбГУ.

1. Ashanul Haque et al. Cyclometallated tridentate platinum(II) arylacetylide complexes: old wine in new bottles// Chem. Soc. Rev. 2019., T. 48, C. 547.
2. Dmitry Snetkov et al. Stimuli-responsive monoalkynylphosphine oxide Pt(II) complexes with multi-color emission// Inorg. Chem. Comm. 2026, T. 191, C. 116972.

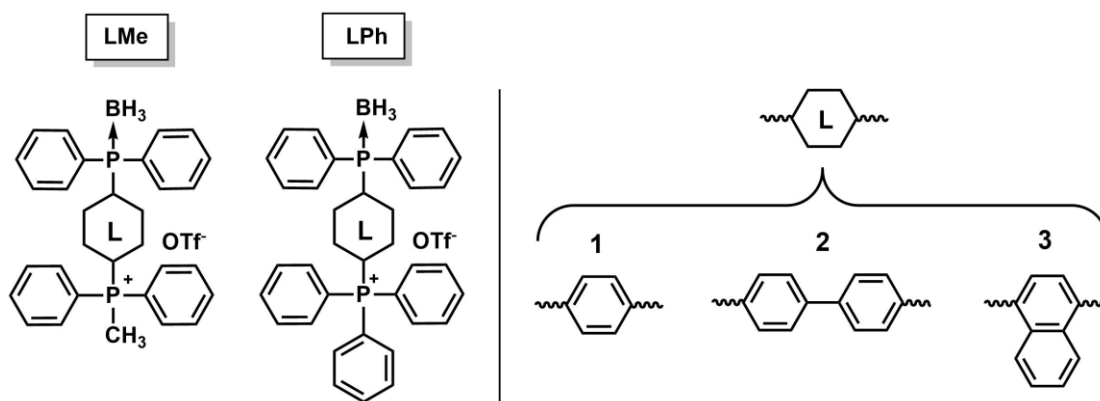
АДДУКТЫ БОРАНА С ФОСФИНАМИ, СОДЕРЖАЩИМИ ФОСФОНИЕВЫЙ ФРАГМЕНТ: ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ПОСЛЕСВЕЧЕНИЕ В ТВЁРДОЙ ФАЗЕ

Д.А. Снетков, Е.В. Грачёва

Санкт-Петербургский Государственный Университет, Санкт-Петербург, Россия
SnetkovDA@yandex.ru

В настоящее время функционализированные фосфониевые соли представляют значительный исследовательский интерес вследствие своих богатых люминесцентных свойств, включающих возможность реализации термически-активированной замедленной флуоресценции (TADF) и фосфоресценции при комнатной температуре (RTP) с продолжительным послесвечением. [1] Чувствительность фотофизических характеристик к электронному строению всей молекулы обуславливает необходимость учёта электронных эффектов заместителей при дизайне эмиттеров. Интересным и малоизученным направлением является использование фрагментов вида $\{\text{Ph}_2\text{P} \rightarrow \text{BH}_3\}$, содержащих защищённый бораном фосфин, что связано с участием неподелённой электронной пары фосфина в координации BH_3 и изменением электрон-донорной способности фрагмента $\{\text{PPh}_2\}$.

В рамках работы были исследованы оптические и люминесцентные свойства двух серий фосфин-боранов (LMe и LPh, L = фенилен, бифенилен, нафтилен), функционализированных фосфониевым фрагментом (см. рисунок), в растворе и в твёрдой фазе. В растворе исследованные соединения демонстрируют флуоресценцию в ближней УФ-области. Переход к твёрдой фазе приводит к батохромному сдвигу максимума люминесценции и появлению видимого послесвечения, усиливающегося при получении систем типа «матрица-допант» с низкомолекулярными органическими соединениями, а также при охлаждении образцов до температуры 77K.



Структурные формулы фосфониевых солей **LMe** и **LPh**

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, грант № 24-13-00024 (синтез и исследование серии **LMe**). Работа выполнена с использованием оборудования ресурсных центров Научного парка СПбГУ «Магнитно-резонансные методы исследования», «Методы анализа состава вещества», «Оптические и лазерные методы исследования вещества», «Рентгенодифракционные методы исследования» и Криогенный отдел.

1. J.-H. Wei, Y. Xiao, J.-B. Luo, et al, Anion- π interaction guided switchable TADF and low-temperature phosphorescence in phosphonium salts for multiplexed anti-counterfeiting // Chem. Sci. 2025., 16, 7239.

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ОКТАЭДРИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ МАРГАНЦА(II) С ПРОСТЕЙШИМИ ФОСФИНОКСИДАМИ

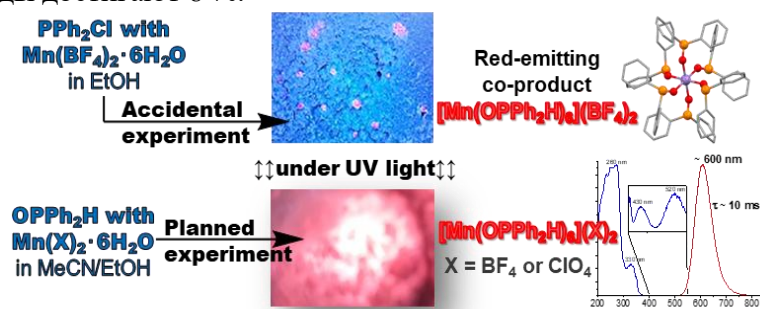
М.Д. Тайгина^{1,2}, А.С. Берёзин¹, М.Д. Нафиков^{1,2}, Д.С. Колыбалов^{1,2}, Д.Ю. Наумов¹,
Н.В. Первухина¹, М.М. Сыроквашин¹, К.А. Виноградова^{1,2}

¹ Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения
Российской академии наук, Новосибирск, Россия

² Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия
marinataygina@yandex.ru

Развитие эффективных и доступных эмиттеров для OLED-устройств и технологий визуализации направлено на замещение дорогостоящих соединений платины и иридия более доступными аналогами. В этом контексте комплексы марганца(II) являются перспективными кандидатами, способными демонстрировать интенсивную фосфоресценцию в красной области спектра, обусловленную металл-центрированными $d-d$ переходами. Для получения красного излучения рассматриваются, например, комплексы марганца(II) с октаэдрическим координационным окружением, в которых в качестве лигандов-антенн для сенсibilизации иона Mn^{2+} наиболее перспективными являются органическими соединениями содержащими фосфорильную группу. Несмотря на обилие сложных хелатных систем, интерес представляет использование простых коммерчески доступных лигандов, таких как дифенилфосфиноксид (OPPh₂H) и трифенилфосфиноксид (OPPh₃). Использование данных лигандов позволяет формировать «жесткое» октаэдрическое окружение металлоцентра, способствующее эффективному подавлению процессов безызлучательной дезактивации энергии возбуждения.

В данной работе представлен синтез, исследование строения и фотофизических свойств новых моноядерных комплексов марганца(II) [Mn(OPPh₂H)₆]A₂·Solv и [Mn(OPPh₃)₄(H₂O)A]A·Solv на основе OPPh₂H и OPPh₃ соответственно (см. рисунок) [1]. Методом рентгеноструктурного анализа установлено, что ионы Mn(II) во всех полученных соединениях находятся в октаэдрическом окружении, образованном атомами кислорода фосфиноксидных лигандов или воды, в комплексах [Mn(OPPh₃)₄(H₂O)A]A·Solv окружение дополняется координацией соответствующих анионов (ClO₄ или BF₄). Исследование люминесцентных свойств в твердом состоянии показало, что все полученные комплексы демонстрируют интенсивную полосу эмиссии в красной области спектра (600–650 нм), отвечающую $d-d$ переходу (⁴T₁→⁶A₁). Кинетические измерения подтвердили фосфоресцентную природу перехода с временами жизни в миллисекундном диапазоне, квантовые выходы достигают 8 %.



Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 25-73-10218).

1. M. D. Taigina *et al.*, Red phosphorescent octahedral complexes of manganese(II) based on the simplest monodentate phosphine oxides // *InorgChemComm*, 2026, V. 191, Part 1, 116997.

СТРОЕНИЕ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ Eu(III) И Tb(III) С АЛИФАТИЧЕСКИМИ МОНОКАРБОКСИЛАТАМИ

Д.А. Ушаков, П.А. Демаков

*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, г. Новосибирск, Россия
korbendallas301215@gmail.com*

Координационные соединения (КС) лантаноидов(III) представляют большой интерес, так как ионы РЗМ(III) обладают предсказуемой, многоцветной, узкополосной люминесценцией с длительными временами жизни возбужденного состояния и высокими квантовыми выходами. Существенное влияние на фотофизические характеристики оказывают природа карбоксилатного лиганда, его донорная способность и пространственная организация комплекса. Использование хиральных карбоксилатов позволяет целенаправленно получать оптически активные КС с потенциалом в циркулярно-поляризованной люминесценции, триболоминесценции, качественном и количественном определении хиральных аналитов [1,2].

В данной работе рассматриваются строение и люминесцентные свойства координационных соединений, построенных на основе (–)-камфановой кислоты (Hcmp), адамантан-1-карбоновой кислоты (Had), 1,10-фенантролина (phen) и катионов Tb^{3+} и Eu^{3+} . Были получены и структурно охарактеризованы новые соединения состава $[\text{Tb}(\text{phen})(\text{ad})_3]_2 \cdot \text{Had} \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ (**1**), $[\text{Eu}(\text{ad})_3]$ (**2**), $[\text{Tb}(\text{EtOH})_2(\text{ad})_3]$ (**3**), $[\text{Ln}(\text{phen})(\text{NO}_3)(\text{ad})_2]_2$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$) (**4_{Ln}**) и $[\text{Ln}(\text{phen})(\text{NO}_3)(\text{cmp})_2]_2$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$) (**5_{Ln}**).

Соединения **1**, **4_{Ln}** и **5_{Ln}** представляют молекулярные КС, содержащие биядерный блок лантаноидов(III) с координированными к нему четырьмя мостиковыми карбоксилатами, двумя молекулами 1,10-фенантролина и двумя концевыми карбоксилатами или нитратами. **2** и **3** – одномерные полимеры. Кристаллические структуры полученных соединений были установлены методом рентгеноструктурного анализа (РСА), а чистота и стабильность **4_{Ln}** и **5_{Ln}** подтверждены методами рентгенофазового анализа (РФА), элементного CHN, термогравиметрического анализа (ТГА) и ИК-спектроскопии.

Для образцов **4_{Ln}** и **5_{Ln}** были получены и обработаны спектры возбуждения и эмиссии, кинетические кривые затухания люминесценции. Спектры эмиссии показали типичную форму для люминесценции соединений Eu(III) и Tb(III) . Времена жизни фосфоресценции составили 1.35 мс для **4_{Eu}**, 0.96 мс для **4_{Tb}**, 1.41 мс для **5_{Eu}** и 1.73 мс для **5_{Tb}**. Квантовые выходы фосфоресценции составили 20% для **4_{Eu}**, 31% для **4_{Tb}**, 26% для **5_{Eu}** и 39% для **5_{Tb}**. Для **4_{Eu}**, содержащего объемные адамантильные фрагменты, было показано значительное изменение цвета люминесценции при диспергировании в перфторгептане, а у хиральных (–)-камфанатов **5_{Ln}** обнаружена триболоминесценция.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (Проект РНФ № 26-13-00002).

1. Pettinari C., Drozdov A., Belousov Y. Coordination compounds of lanthanides as materials for luminescent turn off sensors //Rare Earth Elements-Emerging Advances, Technology Utilization, and Resource Procurement. – IntechOpen, 2022.

2. Bünzli J. C. G. On the design of highly luminescent lanthanide complexes //Coordination Chemistry Reviews. – 2015. – Т. 293. – С. 19-47.

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ОКТАЭДРИЧЕСКИХ ГАЛОГЕНИДНЫХ КЛАСТЕРНЫХ КОМПЛЕКСЫ МОЛИБДЕНА С N-ДОНОРНЫМИ ЛИГАНДАМИ И ПРОТОТИПЫ МАТЕРИАЛОВ НА ИХ ОСНОВЕ**Д.С. Чугунов^{1,2}, Н.А. Шеховцов¹, А.А. Рядун¹, А.А. Уланчиков¹***1. Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, г. Новосибирск, Россия**2. Новосибирский государственный университет
d.chuginov@g.nsu.ru*

Октаэдрические кластерные комплексы молибдена с ядром $\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}^{4+}$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$), координированные гетероциклическими N-донорными молекулами, являются перспективными соединениями для создания люминесцентных материалов ввиду большого потенциала функционализации получаемых кластерных комплексов такими лигандами. Изменяя количество и тип лигандов, можно влиять на заряд, растворимость, спектроскопические и окислительно-восстановительные свойства образующихся комплексов.

В настоящей работе были получены методом ампульного синтеза в расплаве органического N-донорного лиганда дизамещенный кластер состава $[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}\text{X}_4(\text{pzH})_2]$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$; pzH = пиразол). Методом сольвотермального синтеза в растворе ацетонитрила с лигандом получен предположительно гексазамещенный кластер состава $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{L}'_6]$ (L' = имидазол, 4-аминопиридин). Полученные соединения охарактеризованы методами ядерного магнитного протонного резонанса и элементным анализом. Соединения $[\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}\text{Br}_4(\text{pzH})_2]$ и $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{I}_4(\text{pzH})_2]$ исследованы методом рентгеноструктурного анализа. В ряде синтезов наблюдается зависимость количества координируемых лигандов к кластерному ядру от концентрации воды в реакционной смеси.

Для исследуемых кластерных комплексов были получены спектры люминесценции при комнатной температуре и температуре жидкого азота. Для визуализации электронных переходов, ответственных за люминесценцию, были произведены необходимые квантово-химические расчеты. Кластерные комплексы $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{ImdzH})_6]$ (ImdzH - имидазол) и $[\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}\text{I}_4(\text{pzH})_2]$ продемонстрировали яркую люминесценцию в красной и ближней ИК-области со временем жизни 50 мкс. Растворимость данных кластерных комплексов в ряде органических растворителей позволила получить прототипы люминесцентных солнечных концентраторов, эффективность которых составила 5,19%.

**ГЕТЕРОЛИГАНДНЫЕ КЛАСТЕРЫ $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{L})_4(\text{CN})_2]^n$
С N-ДОНОРНЫМИ ЛИГАНДАМИ: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА**

Е.И. Шевчук, Н.А. Шеховцов¹, А.А. Рядун¹, А.А. Уланчиков¹

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

²*Новосибирский государственный университет*

e.shevchuk1@g.nsu.ru

В качестве прекурсора для получения гетеролигандных октаэдрических циано-кластеров рения с ядром $\{\text{Re}_6\text{S}_8\}^{2+}$ используется анион транс- $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_4(\text{OH})_2]^{4-}$ [1]. Два гидроксильных лиганда в нём лабильны, тогда как четыре цианидные группы формируют инертный каркас транс-конфигурации. Возможность контролируемого замещения цианид-лигандов в мягких условиях оставалась практически неизученной, что ограничивало синтез новых гетеролигандных систем.

В настоящей работе впервые осуществлено селективное замещение не только двух OH^- , но и двух CN^- -групп в прекурсор транс- $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_4(\text{OH})_2]^{4-}$ на протонные N-донорные лиганды в расплаве при 200 °С. С бензимидазолом (BzImH) получен анионный комплекс $\text{Cs}_2\text{K}_2[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{BzIm})_4(\text{CN})_2]$, с 4-аминопиридином (4-ампу) - нейтральный комплекс $[\text{Re}_6\text{S}_8(4\text{-ампу})_4(\text{CN})_2]$. Состав и строение подтверждены РФА, РСА, ЯМР-спектроскопией. Полученные соединения растворимы в органических средах, что позволило изучить их фотофизические и электрохимические свойства.

Методом спектроскопии люминесценции установлено, что комплекс с BzImH демонстрирует двухполосную эмиссию, при этом профиль люминесценции изменяется во времени. Выполнены DFT-расчеты, показывающие смешанный характер высшей занятой и низшей свободной молекулярными орбиталями (лиганд / кластерное ядро), что соответствует механизму люминесценции с переносом заряда металл–металл. Полученные результаты открывают возможности для дальнейшего использования данных кластерных комплексов в функциональных материалах, в том числе в люминесцентных солнечных концентраторах.

1. Naumov N. G. et al. //Journal of Cluster Science. – 2009. – V. 20. - № 1. – P. 225-239.

НОВЫЕ АЗОМЕТИНЫ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ ГЛАУЦИНА И ИХ КОМПЛЕКСЫ ЦИНКА(II)

А.С. Бурлов¹, А.А. Ширяева², В.Г. Власенко², Ю.В. Кощенико¹, А.А. Полянская¹, Б.В. Чальцев¹, О.П. Демидов³, А.А. Зубенко⁴, Е.В. Брага⁵, А.Н. Гусев⁵, В. Линерт⁶

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

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

³Северо-Кавказский федеральный университет, Ставрополь

⁴Северо-Кавказский зональный научно-исследовательский ветеринарный институт, Новочеркасск

⁵Крымский федеральный университет им. В.И. Вернадского, Севастополь

⁶Венский технологический университет, Вена, Австрия

anatoly.burlov@yandex.ru

Получены новые азометины производные алкалоида глауцина с салициловым альдегидом **1** и тозиламинбензальдегидом **2**, а также соответствующие мооядерные комплексы цинка(II) **3** и **4** на их основе. Проведено исследование их кристаллических и электронных структур методами РСА и квантово-химических расчетов (DFT/TD-DFT).

Кристаллические структуры соединений **1–3** установлены методом РСА. Соединения **1** и **2** являются молекулярными органическими кристаллами, **3** представляет собой тетраэдрический комплекс Zn(II), координированный двумя бидентатными лигандами через атомы азота и кислорода (средние длины связей Zn–N 2.006 Å, Zn–O 1.912 Å). В кристаллических структурах всех соединений имеется разветвленная сеть межмолекулярных взаимодействий: внутримолекулярные водородные связи N–H···N (**1**) и O–H···N (**2**), а также π-π взаимодействия, способствующие формированию слоистых упаковок. Оптимизация геометрии соединений **1–3** показала высокую точность воспроизведения экспериментальных структурных параметров. В электронных спектрах поглощения **1** и **2** проявляются низкоэнергетические полосы (~504–505 нм) соответствуют внутрилигандным π→π* переходам с переносом заряда (ILCT) с НОМО, локализованной на глауциновом фрагменте, на LUMO, локализованной на азометиновом фрагменте молекулы. В электронных спектрах поглощения комплексов **3** и **4** координация с цинком приводит к незначительным изменениям, появлению длинноволновых полос при ~495-498 нм, которые характеризуются как межлигандные переходы с переносом заряда (LLCT).

В твердом состоянии соединения **1** и **2** демонстрируют оранжево-красную люминесценцию с максимумами при 600 нм и 630 нм и квантовыми выходами 10.65 % и 8.81 % соответственно. Максимумы люминесценции комплексов Zn(II) претерпевают небольшой гипсохромный сдвиг до 582 нм (**3**) и до 610 нм (**4**), при этом существенно уменьшаются квантовые выходы – до 1.32 % и 2.71 %. Времена жизни люминесценции в твердом состоянии для всех соединений находятся в интервале τ = 1.6–1.9 нс.

Изучены электрохимические характеристики и фотоэлектрические параметры **1–4** в составе DSSC. Наибольшую эффективность преобразования энергии (PCE ~5.18%) продемонстрировали органические соединения **1** и **2**, что объясняется их благоприятным спектром поглощения и оптимальным расположением энергетических уровней относительно зоны проводимости TiO₂ и редокс-пары электролита. Координационные соединения **3** и **4** показали существенно более низкую эффективность (~2.1%).

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (Государственное задание в сфере научной деятельности FENW-2026-0018).

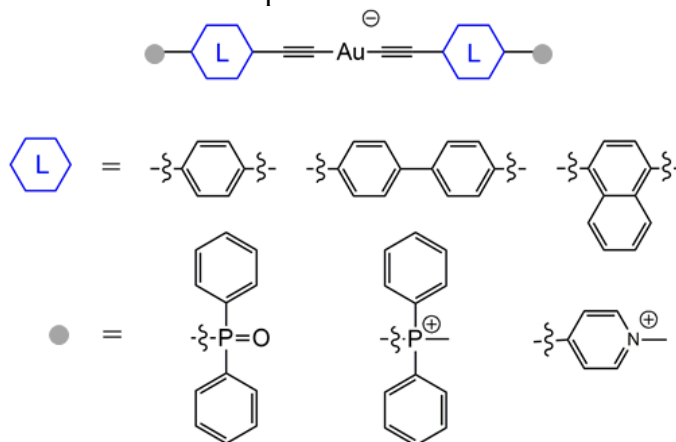
ВЛИЯНИЕ АКЦЕПТОРНОЙ ГРУППЫ ЛИГАНДА НА ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ БИС-АЛКИНИЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЗОЛОТА(I)

Е.Д. Драчева, А.В. Падерина, А.А. Сизова, Е.В. Грачёва

Санкт-Петербургский Государственный Университет, г. Санкт-Петербург, Россия
st097976@student.spbu.ru

Лигандное окружение металлоцентра является ключевым фактором, определяющим люминесцентные характеристики комплексных соединений переходных металлов, в частности комплексов золота(I) [1,2]. Лиганды, представляющие собой системы типа донор- π -линкер-акцептор, зарекомендовали себя в качестве достаточно удобных систем для управления фотофизическими свойствами комплексов на их основе [3,4]. Настройка люминесцентных характеристик в таком случае осуществляется путем варьирования отдельных компонентов лигандов, что не требует перестройки всей системы целиком.

В качестве объектов исследования в данной работе были выбраны бис-алкинильные комплексы золота(I) с лигандами, представляющими собой системы D- π -A, с различными акцепторными группами: фосфиноксидной, фосфониевой и пиридиниевой (см. рисунок). Было произведено сравнение данных рентгеноструктурного анализа для соединений с алкинилфосфиноксидными и алкинилфосфониевыми лигандами, а также сопоставление их с расчетными структурами для соединений, содержащих алкинилпиридиниевые лиганды. Кроме того, было изучено влияние различных составляющих лигандов на фотофизические характеристики целевых систем: типа акцепторной группы на периферии лигандного окружения, а также длины и конденсированности π -линкера.



Работа выполнена с использованием оборудования Ресурсного центра Научного парка СПбГУ и при поддержке гранта Российского научного фонда 24-13-00024, <https://rscf.ru/en/project/24-13-00024/>

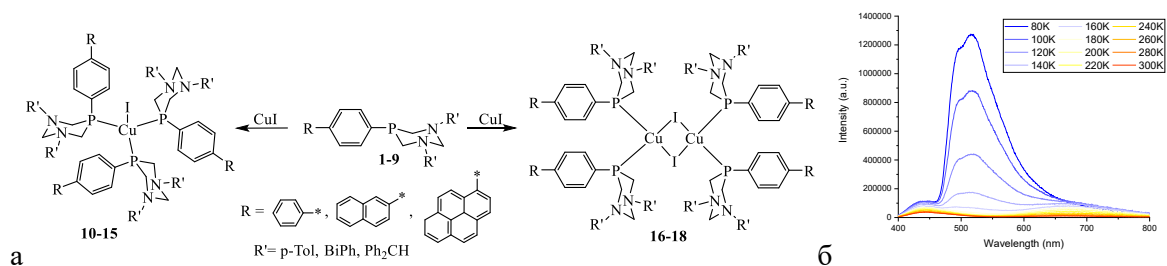
1. Atencio A.P. et al. Tuning luminescence in gold(I)-phosphine complexes: structural, photophysical, and theoretical insights // Inorg. Chem. Front. 2025. Vol. 12, № 8. P. 3041–3054
2. Atencio A.P. et al. Structural and photophysical features of triphenylene–gold(I) phosphane complexes // New J. Chem. 2025. Vol. 49, № 43. P. 18716–18724.
3. Petrovskii S. et al. Homoleptic Alkynylphosphonium Au(I) Complexes as Push–Pull Phosphorescent Emitters // Inorg. Chem. 2023. Vol. 62, № 13. P. 5123–5133.
4. Petrovskii S. et al. Homoleptic Alkynylpyridinium Au(I) Complexes as Organometallic ‘D- π -A’ Chromophores // Chempluschem. 2023. Vol. 88, № 7.

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ МЕДИ(I) НА ОСНОВЕ 1,3-ДИАЗА-5-ФОСФАЦИКЛОГЕКСАНОВ С ПОЛИАРОМАТИЧЕСКИМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ

К.Д. Ахмадгалиев, И.А. Рычкова, А.Г. Шмелев, И.Д. Стрельник, А.А. Карасик
¹ ИОФХ им. А.Е. Арбузова - обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ
 РАН, г. Казань, Россия
 kamilahmadgaleev@gmail.com

Люминесцентные комплексы меди(I) занимают отдельную нишу в области светоэмиссионных сенсоров и материалов благодаря своей доступности и богатым фотофизическим свойствам. Они способны проявлять интенсивную люминесценцию в широкой области видимого спектра, термически активированную замедленную флуоресценцию (TADF), двухполосную люминесценцию, а также люминесцентный отклик на такие внешние факторы, как температура, пары растворителей или механическое воздействие. Одним из типов лигандов, способных стабилизировать комплексы меди(I), являются третичные фосфины. Фосфиновые лиганды в таких системах не только выступают в роли структурообразующих фрагментов, но и непосредственно влияют на фотофизические свойства комплекса [1,2].

В настоящей работе синтезирована серия комплексов меди(I) на основе 1,3-диаза-5-фосфоциклогексанов, содержащих полиароматические заместители у атома фосфора и арильные заместители у атомов азота (см. рисунок).



Синтез (а) и фотофизические свойства (б) комплексов меди(I)

Все полученные комплексы меди(I) обладают интенсивной люминесценцией. Комплексы с бифенильным или нафтилфенильным заместителем при атоме фосфора демонстрируют термочувствительную двухполосную люминесценцию, тогда как в случае пиренилфенильного заместителя наблюдается однополосная люминесценция, претерпевающая батохромный сдвиг при переходе от твердой фазы к жидкой.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ 25-63-00021

1. Strel'nik I.D. Is dual emission of copper subgroup d10-metal complexes a necessary and sufficient condition for ratiometric luminescence thermometry? // MendComm. 2024., T.34, №4, С. 457–471

2. Akhmadgaleev K.D. The dual-emissive Cu₄X₄ complex with transitive octahedral to stair-step structure // Inorg. Chem. Commun. 2025., T.182, №2, С. 115510

СИНТЕЗ, ИДЕНТИФИКАЦИЯ И СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА [Pt(msalpn-1,3)]

Д.А. Бугров¹, А.Н. Борисов¹, Л.П. Ардашева²

¹Российский государственный педагогический университет им. А. И. Герцена, г. Санкт-Петербург, Россия

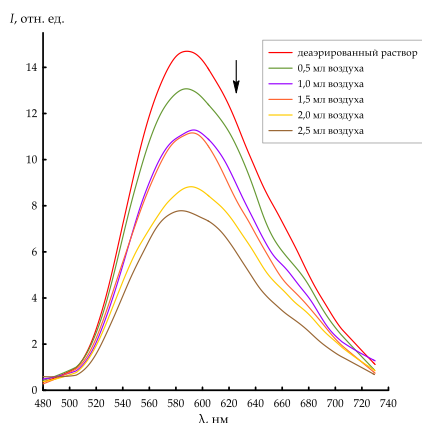
²Высшая школа технологии и энергетики СПбГУПТД, г. Санкт-Петербург, Россия
danilabugrov@yandex.ru

За последние десятилетия значительное развитие получило исследование оснований Шиффа и металлокомплексов на их основе. Они рассматриваются как прекурсоры функциональных материалов, обладающие сенсорными свойствами.

Синтез комплекса проводили по модифицированной методике в ацетонитриле при умеренном нагревании в течение суток. Продукт жёлто-оранжевого цвета хроматографически очищали. Чистота препарата доказана методами элементного анализа, ЯМР-, ИК-спектроскопии.

Установлено, что комплекс люминесцирует в воздушно-насыщенном этанольном растворе. При переходе к 77 К максимум полосы испускания гипсохромно смещается на 50 нм.

Изучено влияние кислорода на тушение люминесценции комплекса (см. рис.), определена константа Штерна-Фольмера ($K_{SV} = 2258$ л/моль) и бимолекулярная константа тушения – $K_q = 1,13 \cdot 10^8$ л/(моль·с). Наиболее вероятным механизмом тушения является обменно-резонансный.



Спектры фосфоресценции комплекса [Pt(msalpn-1,3)] при последовательном барботировании 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 и 2,5 мл воздуха. Условия: 298 К, EtOH; $\lambda_{\text{возб.}} = 420$ нм.

1. Ardasheva L.P., Shagisultanova G.A. Luminescent properties of the platinum(II) complex with bis(salicylaldehyde)-1,2-propylenediamine // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 1999. Т. 44. № 5. С. 711-717.

2. Golyakov A.M., Ardasheva L.P., Borisov A.N. Photovoltaic properties of polymeric Cu(II) complexes with N₂O₂-type aromatic azomethines // Russian Journal of Applied Chemistry. 2013. Т. 86. № 7. С. 1094-1098.

3. Golyakov A.M., Ardasheva L.P., Borisov A.N., Shchukarev A.V. Electrochemical and spectral properties of the polymer form of Cu(II) complex with N, N'-bis(salicylidene)-1,3-propylenediamine // Russian Journal of General Chemistry. 2013. Т. 83. № 3. С. 423-429.

НОВЫЕ БИСХЕЛАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ЦИНКА(II) НА ОСНОВЕ АЗОМЕТИНОВ 2-(N-[2-ТОЗИЛАМИНО)БЕНЗАЛЬДЕГИДА: СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ И ЭФФЕКТИВНОСТЬ В OLED-УСТРОЙСТВАХ

**А.С. Бурлов¹, В.Г. Власенко², Ю.В. Кощненко¹, Б.В. Чальцев¹, Е.В. Коришунова¹,
Е.В. Брага³, А.Н. Гусев³, В. Линерт⁴**

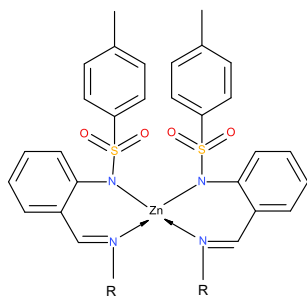
¹Научно-исследовательский институт физической и органической химии Южного федерального университета, Ростов-на-Дону, Россия

²Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета

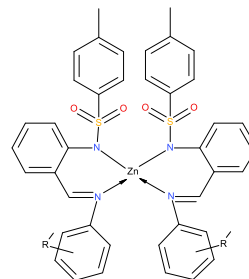
³Крымский федеральный университет им. В.И. Вернадского, Симферополь, Россия

⁴Венский технологический университет, Вена, Австрия

В рамках направленного синтеза новых эффективных электролюминесцентных материалов для органических светодиодов получена обширная серия бисхелатных комплексов Zn(II) с азометиновыми лигандами на основе 2-(N-[2-тозиламино)бензальдегида, модифицированного алифатическими аминами и рядом замещённых анилинов. Выбор лигандного окружения обусловлен возможностью тонкой настройки энергетических уровней и усиления внутримолекулярного переноса заряда. Структурная идентификация синтезированных соединений выполнена комплексом физико-химических методов, включая элементный анализ, ИК- и ЯМР-спектроскопию, рентгеновскую абсорбционную спектроскопию и РСА. По данным РСА установлено, что все комплексы представляют собой centrosymmetric monomeric molecules with tetrahedral coordination of zinc, formed by four nitrogen atoms (tosylamino and imine groups), while an additional weak coordination interaction is observed with the sulfur atoms of the sulfonyl groups, forming a «4+2» environment.



R = (CH₂)_nOH, n=1-6, (CH₂)_n-N-(C₂H₅)₂, циклогексил, циклогексиланилин;



R' = 2-F, 4-F, 2,4-F₂, 2,5-F₂, 2,6-F₂, 3,4-F₂, 3,5-F₂, 2,4,6-F₃, 4-Cl, 2,4,6-Cl₃, 2,4-Cl₂

Исследование фотолюминесцентных свойств в твёрдой фазе и растворах дихлорметана показало, что исходные азометины проявляют оранжево-красную эмиссию ($\lambda_{\text{max}} = 586\text{--}598\text{ nm}$), характерную для $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходов. Комплексы Zn(II) демонстрируют интенсивную фотолюминесценцию с максимумами полос в области 436–510 нм и квантовыми выходами от 18,5 до 44,5%. На основе полученных комплексов сконструированы электролюминесцентные устройства OLED. Их эксплуатационные характеристики достигли яркости 1100–6300 кд/м² при напряжении 11–12 В, а токовая эффективность составила 11,1–19,7 кд/А. Полученные показатели сопоставимы или превосходят известные данные для аналогичных цинксодержащих эмиттеров с азометиновыми лигандами, что подтверждает перспективность разработанных комплексов в качестве активных слоёв оптоэлектронных приборов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (Государственное задание в сфере научной деятельности FENW-2026-0018).

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИХ КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ НОВОГО ПРОИЗВОДНОГО 2,1,3-БЕНЗОТИАДИАЗОЛА

С.А. Ежелев^{1,2}, Д.И. Павлов¹, В.В. Павлова¹, А.С. Потапов¹

¹Институт Неорганической Химии им. А. В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

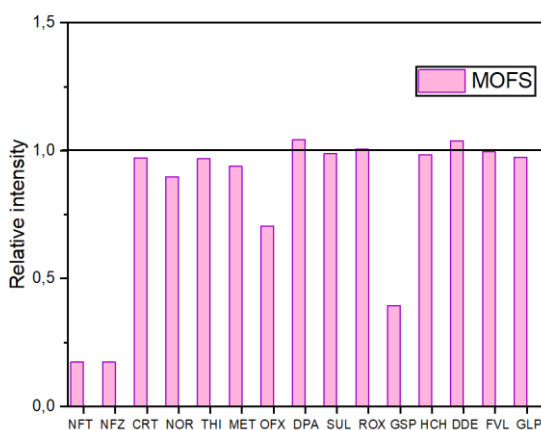
²Новосибирский национальный исследовательский государственный университет,
г. Новосибирск, Россия
s.ezhelev@g.nsu.ru

Металл-органические каркасы (МОК) представляют уникальную платформу для разработки твердотельных люминесцентных материалов, поскольку они обладают высокорегулярной периодической решеткой в дополнение к достаточно предсказуемой люминесценции при выборе подходящих строительных блоков, а также варьированности их пространственного расположения в полимере.

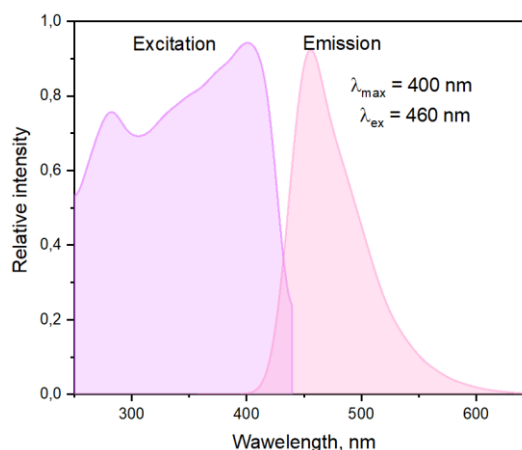
Люминесцентные МОК являются чувствительными детекторами различных аналитов в растворах (взрывчатые вещества, катионы, анионы, пестициды и др.), а также подобные вещества широко используются в качестве компонентов LED-устройств.

Для получения люминесцентных МОК используются органические лиганды-флуорофоры, например, производные 2,1,3-бензохалькогенадиазолов. МОК на основе подобных лигандов, как правило, демонстрируют яркую эмиссию и имеют высокие квантовые выходы. Также фотофизические свойства этих веществ возможно настраивать, встраивая различные заместители или варьируя халькоген в структуре лиганда.

В этой работе был получен ряд люминесцентных МОК на основе 4,7-ди-азол замещенных 2,1,3-бензотиадиазолов. Были подробно изучены фотофизические свойства всех полученных соединений, включая отклик эмиссии на присутствие различных аналитов (см. рисунок). Вследствие изучения сенсорных свойств, было обнаружено тушение эмиссии при добавлении некоторых антибиотиков (нитрофурантоин, нитрофуразон, госсипол) у МОК (см. рисунок А).



А



Б

А) Сенсорные свойства MOFS (МОК на основе 2,1,3-бензтиадиазола); Б) Люминесцентные свойства MOFS1 (МОК на основе 2,1,3-бензтиадиазола).

СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СВОЙСТВ СПИРОБОРАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ С ДИАМИНАМИ В КАЧЕСТВЕ СОЛИГАНДА

*М.С. Емельянова¹, Г.О. Третьякова^{1,2}, А.Г. Мирочник², Е.В. Федоренко²,
И.В. Свистунова¹*

¹Дальневосточный федеральный университет, г. Владивосток, Россия

²Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток, Россия
emelyanova.ms@dvfu.ru

Спиробораты находят широкое применение в электрооптических материалах, люминесцентных сенсорах, медицинской биовизуализации [1, 2].

В результате работы были получены восемь соединений при взаимодействии β -дикетона или β -кетоимина с соответствующим диаминном, борной и хлорной кислотами (см. рисунок).

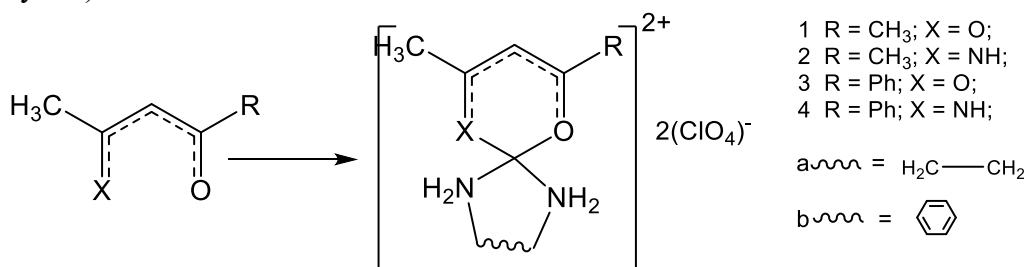


Схема синтеза спироборатных комплексов

Для всех соединений были изучены спектрально-люминесцентные свойства. Для соединений 1b, 3b, 4a наблюдается дуальная люминесценция в разбавленных растворах хлороформа. Для всех соединений при переходе от разбавленных растворов к кристаллам наблюдается батохромное смещение максимумов в спектрах люминесценции.

Для соединений 3b и 4a на спектрах люминесценции в зависимости от концентрации растворов наблюдается батохромный эффект при переходе от меньших концентраций к большим, что объясняется образованием агрегатов в конденсированном состоянии. Также соединения 3b и 4a склонны к сольватохромизму. Соединений 3b проявляет положительный сольватохромизм относительно раствора в хлороформе в хлористом метиле и ацетоне; отрицательный – в этилацетате и ацетонитриле. Соединение 4a проявляет отрицательный сольватохромизм при увеличении полярности растворителя.

Для всех соединений наблюдается механохромный эффект – при измельчении кристаллов наблюдается гипсохромное смещение спектров люминесценции соединений 1a, 2b, 3b 4a, 4b, что вероятно, обусловлено разрушением агрегатов. Для соединений 1b, 2a, 3a наблюдается батохромное смещение максимумов люминесценции, что объясняется переходом соединений в аморфную фазу и образованием эксимеров.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации №FZNS-2026-0013.

1. C. M. Vogels, S. A. Westcott Arylspiroboronate esters: from lithium batteries to wood preservatives to catalysis // Chemical Society Reviews. - 2011. – V. 40. - P. 1446–1458.

2. А. К. Чибисов, М. В. Алфимов, Г. В. Захарова Молекулярная фотоника полиметиновых красителей в комплексах // Химия высоких энергий. - 2017. - Т. 51, №6. - С. 480–489.

СТРОЕНИЕ И ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ 5-ФЕНИЛ-2-ФУРОАТОВ ЛАНТАНИДОВ
С 1,10-ФЕНАНТРОЛИНОМ И 2,2'-БИПИРИДИНОМ**К.П. Журавлев¹, А.В. Вологжанина², В.Д. Савченко¹, В.И. Царюк¹**¹Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН,
г. Фрязино, Россия²Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН,
г. Москва, Россия
kpz225@mail.ru

Интерес к изучению физических и химических свойств фууроатов лантанидов вызван их потенциальными медико-биологическими применениями [1], высокой интенсивностью люминесценции и термической стабильностью.

С помощью люминесцентной спектроскопии, рентгеноструктурного анализа и вычислительных методов исследована связь между спектроскопическими характеристиками и строением новых димеров 5-фенил-2-фууроатов лантанидов $[\text{Ln}_2(\text{PhFurA})_6\text{L}_2]$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Gd}$, $\text{L} = \text{Phen}, \text{Bpy}$). Установлены кристаллические структуры соединений $[\text{Ln}_2(\text{PhFurA})_6\text{Bpy}_2]$. Рассмотрены спектры люминесценции, времена жизни излучательных состояний $^5\text{D}_0$ (Eu^{3+}) и $^5\text{D}_4$ (Tb^{3+}), определены величины энергий наиболее низких триплетных состояний T_1 . Обсуждается влияние введения фенила в 2-фууроаты на величину искажений кристаллического поля в димерах и передачу энергии к ионам Eu^{3+} и Tb^{3+} с учётом пониженного триплета в 5-фенил-2-фууроатах. Проводится сравнение с характеристиками 2-фууроатов лантанидов: солей $\text{Ln}(\text{FurA})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и димерных комплексов $[\text{Ln}_2(\text{FurA})_6\text{L}_2]$ ($\text{L} = \text{Phen}, \text{Bpy}$) [2, 3], а также 2-бензофууроатов [4]. Важно учитывать, что в процессах возбуждения люминесценции фууроатов европия, содержащих π -избыточный гетероцикл, могут участвовать состояния переноса заряда «лиганд-металл» (LMCT) [5].

В рамках программы LUMPAC [6] рассчитаны параметры Джадда-Офельта Ω_λ для соединений европия, скорости излучательных и безызлучательных процессов, относящихся к состоянию $^5\text{D}_0$ (Eu^{3+}), квантовая эффективность, квантовый выход люминесценции и другие характеристики. В частности, найдено, что в отличие от скоростей прямой передачи энергии $\text{T}_1 \rightarrow ^5\text{D}_{1,0}$ (Eu^{3+}), вычисленные скорости обратной передачи с уровней $^5\text{D}_{1,0}$ на триплеты T_1 , относящиеся к PhFurA и L лигандам в димерах 5-фенил-2-фууроатов и 2-фууроатов, соответственно, согласуются с энергией триплета T_1 .

Работа выполнена в рамках государственных заданий Института радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН и Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН.

1. Uvarova M.A., Nikiforova M.E., Shmelev M.A., Aliev T.M., et al. // Inorg. Chim. Acta 2024., V. 567., 122066.
2. Savchenko V.D., Zhuravlev K.P., Tsaryuk V.I. // J. Lumin. 2024., V. 276., 120839.
3. Parsalova A.V., Paschevskaya N.V., Nikolaev A.A., Bukov N.N., Panyushkin V.T., Shamsutdinova M.Kh. // Rus. J. Gen. Chem. 2022., V. 92., P. 2478-2485.
4. Utochnikova V.V., Koshelev D.S., Medvedko A.V., Kalyakina A.S., et al. // Opt. Mater. 2017., V. 74., P. 191-196.
5. Tsaryuk V.I., Zhuravlev K.P., Gawryszewska P. // Coord. Chem. Rev. 2023., V. 489., 215206.
6. Dutra J.D.L., Bispo T.D., Freire R.O. // J. Comput. Chem. 2014., V. 35., P. 772-775.

НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЙ ОКСИД ЦИНКА, ДОПИРОВАННЫЙ ОКСИДОМ ЕВРОПИЯ: ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА

Я.Г. Зернов, С.М. Писарев, Д.Х. Дакамин, А.В. Шурыгин

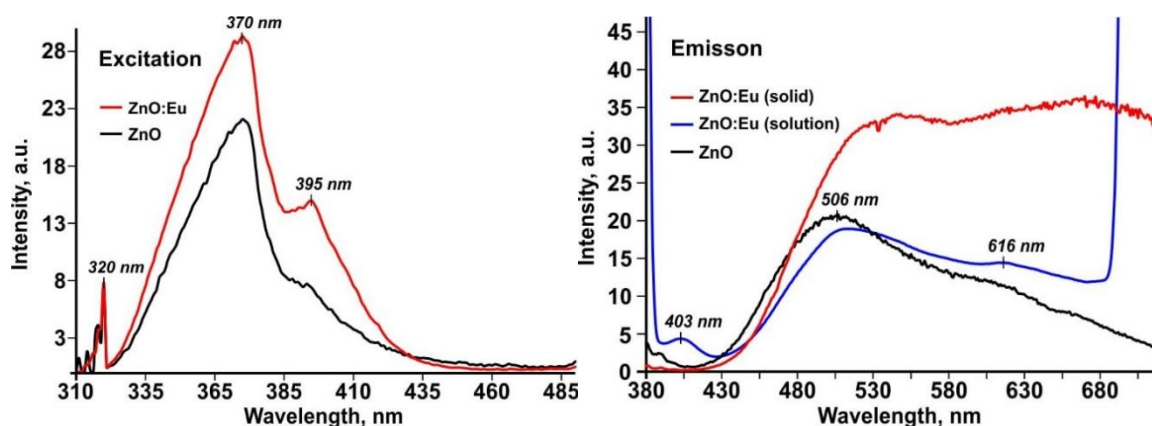
Дальневосточный федеральный университет, г. Владивосток, Россия

zernov.yg@dvfu.ru

Наноструктурированный оксид цинка с допированный ионами европия Eu^{3+} является многообещающим композитом, в котором объединены полупроводниковые характеристики и уникальные спектральные свойства редкоземельных ионов. Особый научный интерес здесь вызывает механизм сенсibilизации свечения Eu^{3+} за счет квантово-размерных эффектов ZnO , что сулит значительный прогресс в создании оптоэлектронных устройств, фотокатализаторов и контрастных маркеров для биомедицины.

Синтез нанокристаллического $\text{ZnO}:\text{Eu}_2\text{O}_3$ (3 ат.%) включал использование ZnCl_2 и $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$. Смесь солей в растворе нагревали, затем осаждали гидроксиды капельным внесением 25% NH_4OH . Осадок растворяли в ледяной уксусной кислоте, получая ацетатные соли. После сушки при 70 °C (24 ч) проводили отжиг при 600 °C в течение 2 часов. Аналогичным образом синтезировали контрольный образец чистого ZnO .

Фотолюминесцентные свойства полученных материалов изучали на твердых образцах, используя для возбуждения ультрафиолетовое излучение с длиной волны 365 нм. При этом регистрировали спектры эмиссии в широком диапазоне — от 400 до 800 нм. Как видно из представленного рисунка, оба образца демонстрируют интенсивную широкополосную фотолюминесценцию, на которой отчетливо выделяются два основных максимума.



Оптические спектры возбуждения (справа) и эмиссии (слева) $\text{ZnO}:\text{Eu}$ в твердой фазе и растворе этанола)

Спектры, снятые при фиксированной длине волны 613 нм, что соответствует характерному переходу ионов европия. При возбуждении нелегированного ZnO в таком режиме наблюдается широкая полоса межзонного поглощения с пиком вблизи 375 нм, что типично для собственных переходов полупроводниковой матрицы. Введение же ионов Eu^{3+} приводит к появлению на этом фоне дополнительных узких сигналов, обусловленных разрешенными f-f-переходами внутри 4f-оболочки редкоземельного иона. Это прямое свидетельство эффективной сенсibilизации люминесценции европия со стороны матрицы ZnO .

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

МОЛЕКУЛЯРНОЕ СТРОЕНИЕ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕТИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ БИС-ДИКЕТОНАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ БОРА

*А.В. Ильюша¹, Г.О. Третьякова^{1,2}, А.Г. Мирочник², Е.В. Федоренко²,
И.В. Свистунова¹*

¹Дальневосточный федеральный университет, г. Владивосток, Россия

²Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток, Россия

ilyusha.av@dvfu.ru

Спиробораты находят применение в лазерно-активных красителях и люминесцентных материалах. Бис-дикетонатные комплексы бора – это родственные им соединения, однако их люминесцентные свойства практически не изучены.

В данной работе получены две серии полиметиновых красителей **Ix** и **IIx** на основе бис-дикетонатных комплексов бора **I** и **II** (см. рисунок). Для данных полиметиновых красителей изучены спектрально-люминесцентные свойства в растворе и в кристаллах.

Установлено, что максимумы спектров поглощения, люминесценции и возбуждения люминесценции в разбавленных растворах bathochromно смещаются в ряду: **Ia, Ib, IIa, IIb, Ic, IIc**. В этом же ряду наблюдается увеличение стоксового сдвига.

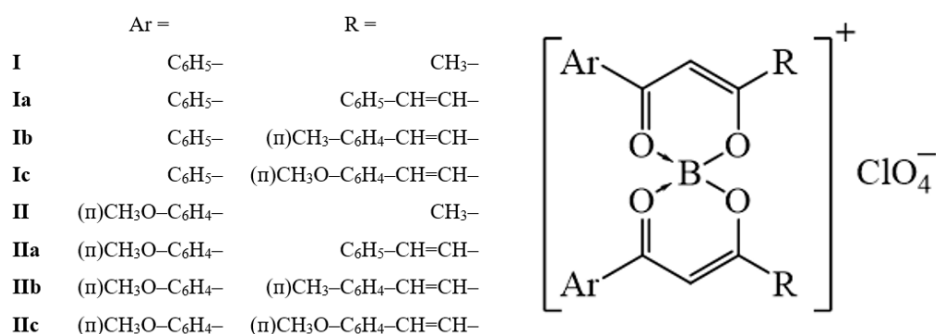
С помощью квантово-химического моделирования методом DFT установлено соотношение между конформерами полиметиновых красителей и, с помощью метода TDDFT, получены теоретические электронные спектры поглощения полиметиновых красителей, которые использовали для интерпретации экспериментальных спектров.

Для полученных соединений в разбавленных растворах наблюдается положительный сольватохромный эффект при переходе от хлороформа к метиленхлориду и бензолу. При переходе к четырёххлористому углероду и гексану наблюдается отрицательный сольватохромный эффект.

Увеличение квантового выхода люминесценции в хлороформе наблюдается в ряду: **Ia, Ib, Ic, IIc, IIb, IIa**. Для соединений **Ic** и **IIc** наибольший квантовый выход достигается в метиленхлориде, для остальных соединений – в бензоле.

Установлено, что в концентрированных растворах наряду с мономерной формой исследуемых комплексов присутствуют J- и H-агрегаты.

Для полученных полиметиновых красителей проявляется механофлуорохромизм: при растирании кристаллов соединений наблюдается гипсохромное смещение максимумов спектров люминесценции и возбуждения люминесценции, а также увеличение расстояния между этими максимумами.



Структурные формулы исследуемых комплексов

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации №FZNS-2026-0013.

СИНТЕЗ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА СТЕКОЛ, ДОПИРОВАННЫХ ИОНАМИ Mn^{2+}

И.Г. Масленникова, В.К. Гончарук, А.Г. Мирочник

*Институт химии Дальневосточного отделения РАН, г. Владивосток, Россия
masl@ich.dvo.ru*

В последнее время растет интерес к люминофорам, проявляющим люминесценцию в отсутствие дорогостоящих РЗЭ. Ионы переходных металлов (Cr^{3+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Mn^{4+} , Ti^{4+} и др.) используются как альтернатива дорогим РЗЭ. Люминофоры в виде стекла и стеклокерамики имеют ряд преимуществ перед кристаллическими из-за их однородности, прозрачности и легкости изготовления.

Методом плавления и быстрого охлаждения расплава синтезирован ряд стекол на основе ZrF_4 и $NaPO_3$, легированных ионами марганца Mn^{2+} (табл.1). Все образцы рентгеноаморфны. Фосфатные стекла в отличие от фторцирконатных имеют окраску розового цвета разной степени интенсивности вследствие окисления и образования иона Mn^{3+} . Наибольшую устойчивость к кристаллизации проявляют фосфатные стекла.

Таблица

Состав и термические характеристики стекол

Состав, мол. %	Данные ДТА, °C			$\Delta T = T_{x1} - T_g$
	T_g	T_{x1}	T_{c1}/T_{c2}	
99,8ZBLA-0,2MnF ₂	346	422	438/492	76
89,8ZBLA-10NaPO ₃ -0,2MnF ₂	313	386	401/430	73
79,8ZBLA-10NaPO ₃ -10ZnO-0,2MnF ₂	342	402	436/499	60
60ZrF ₄ -35BaF ₂ -4LaF ₃ -1MnF ₂	314	357	376/446	43
57ZrF ₄ -33BaF ₂ -4LaF ₃ -5ZnF ₂ -1MnF ₂	304	356	374/462	52
80NaPO ₃ -19ZnF ₂ -1MnF ₂	233	351	386/397	118
80NaPO ₃ -19ZnO-1MnF ₂	287	403	448	116
80NaPO ₃ -9ZnO-10ZnF ₂ -1MnO	268	404	446	136
80NaPO ₃ -9ZnO-10Ga ₂ O ₃ -1MnO	385	547	585/519	162
80NaPO ₃ -9ZnO-10Ga ₂ O ₃ -1MnF ₂	384	553	586	169

При облучении УФ светом стекла на основе ZrF_4 проявляют люминесценцию в «зеленой» области с центром 558 нм, фосфатные стекла – в «красной» области с центром 630 нм, что связано с разной локализацией иона Mn^{2+} , а именно, тетраэдрической и октаэдрической координацией соответственно. С увеличением концентрации ионов Mn^{2+} наблюдается увеличение интенсивности люминесценции, а также красное смещение в случае фосфатных образцов, что может быть объяснено обменными взаимодействиями между парами ионов Mn^{2+} [1]. После двух часов термообработки в интервале температур T_g - T_x интенсивность люминесценции образцов возрастает. Дальнейшая экспозиция по времени при тех же температурах вызывает уменьшение интенсивности люминесценции.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки (государственное задание № 0205-2025-0003).

1. Thulasiramudu A., Buddhudu S. Optical characterization of Mn^{2+} , Ni^{2+} and Co^{2+} ions doped zinc lead borate glasses // Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer. 2006., Vol. 102., No. 2., P. 2542–2551.

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ И ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ
СМЕШАННОЛИГАНДНЫХ АЛКИЛОКСИБЕНЗОАТОВ ТЕРБИЯ(III)**

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

Кубанский государственный университет

e-mail: oflidi@mail.ru

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

Синтез новых координационных соединений тербия(III) с некоторыми диметоксибензойными кислотами, 1,10-фенантролином и батокупроином осуществляли в ацетонитрильных растворах лигандов по методике растворяемого анода в двухэлектродной ячейке. По данным ИК спектроскопии установлен бидентатный способ координации СОО- группы с ионом металла, при этом метоксигруппы лигандов в координации не участвуют.

По данным термогравиметрического анализа синтезированные координационные соединения тербия(III) термостабильны до 250-300°C и начинают плавиться незадолго до разложения. Это доказывает отсутствие координационной воды и открывает возможность нанесения люминесцентных пленок методом вакуумной возгонки.

Комплексы тербия(III) люминесцируют при комнатной температуре, при этом отсутствует фосфоресценция органического лиганда, что может говорить о хорошем перераспределении энергии на ион Tb³⁺. Данные люминофоры являются перспективными материалами, обладающим эффективной люминесценцией, хорошей растворимостью в хлороформе и термостабильностью.

Для всех синтезированных смешаннолигандных комплексов наблюдается следующая закономерность: при введении дополнительного лиганда время люминесценции уменьшается по сравнению с однороднолигандным соединением. Данное свойство объясняется появлением дополнительной антенны, с которой происходит перенос энергии, вследствие чего ион тербия(III) испускает значение, меньшее по сравнению с однороднолигандным комплексом. Все исследуемые соединения имеют малые времена люминесценции.

ТЕТРАКИС-ТЕНОИЛТРИФТОРАЦЕТОНАТЫ ЕВРОПИЯ (III): МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ДИЗАЙН И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА

Н.В. Петроченкова,^{а,б} Б.В. Буквецкий,^а А.Г. Мирочник^а

^а*Институт химии Дальневосточного отделения РАН, Владивосток, Россия*

^б*Морской государственный университет им. адм. Г.И. Невельского,*

Владивосток, Россия

nvpetrochenkova@mail.ru

Разнообразие физико-химических свойств соединений редкоземельных элементов обуславливает их широкое применение в технике и медицине. В настоящее время проводятся интенсивные исследования в области разработки полифункциональных материалов, обладающих оптическими свойствами. Одним из перспективных классов соединений для получения таких материалов являются лантанидсодержащие комплексы, обладающие люминесцентными свойствами.

Был синтезирован ряд комплексных соединений состава $Q[Eu(TTA)_4]$ (TTA – теноилтрифторацетонат-ион, Q^+ – внешнесферный катион: NH_4^+ - аммоний, $CH_3NH_2^+$ - метиламмоний, $(C_2H_5)_3NH^+$ - триэтиламмоний, $(C_2H_5)_4N^+$ - тетраэтиламмоний, $(C_5H_5)NCH_3^+$ - метилпиридиний, 2-(Е)-1-(2-теноил)этилиден)-1-гидразинкарбоксиимидамид. Соединения охарактеризованы методами элементного анализа, ИК- и люминесцентной спектроскопии. Изучена кристаллическая структура данных комплексов.

При облучении ультрафиолетовым светом наблюдается интенсивная красная люминесценция комплексов. Широкая полоса в спектре возбуждения люминесценции обусловлена внутримолекулярным $\pi^* \leftarrow \pi$ переходом TTA. Спектры люминесценции по характеру расщепления полос и интенсивностей 5D_0 - 7F_j - переходов существенно не отличается от спектров люминесценции известных комплексных соединений $Eu(III)$ и обусловлены f-f- переходами лантанид- иона. Штарковская структура спектров свидетельствует о высокой симметрии кристаллического поля ближнего окружения иона Eu^{3+} .

Кристаллы комплексов построены из обособленных комплексных анионов $[Eu(TTA)_4]^-$ и катионов Q^+ . В рамках К.Ч. 8 атомы кислорода от четырёх теноилтрифторацетонат-ионов вокруг атома Eu образуют несколько искаженную квадратную антипризму. При этом геометрия построения комплексного иона $[Eu(TTA)_4]^-$ такова, что при координировании европия теноилтрифторацетонат-ионами между ними остаются транс-расположенные ниши, в которых между транслированными в направлении оси «b» комплексными анионами размещены соответствующие катионы. Таким образом, чередованием анионов и катионов в направлении кристаллографической оси «b», размножением их в этом направлении винтовой осью второго порядка и посредством катион-анионного взаимодействия между ними выстраивается бесконечная цепочка.

Проанализирована взаимосвязь особенностей кристаллической упаковки на интенсивность люминесценции и фотостабильность соединений.

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ
ДОПИРОВАННЫХ ГАЛЛАТОВ ЛАНТАНОИДОВ*А.И. Калинин, В.А. Новоженев, В.П. Смагин, И.А. Шмаков**Алтайский государственный университет, г. Барнаул, Россия**smaginV@yandex.ru*

Галлаты металлов применяются в лазерной технике, газовых сенсорах, твердооксидных топливных элементах. Синтез монофазных продуктов, учитывая высокую летучесть соединений галлия, достаточно сложен. В последние годы развиваются исследования метастабильных и многофазных оксидных композиций, содержащих галлий [1,2]. Контролируя фазовый состав, можно получать композиции с заданными свойствами. Обязательным требованием является воспроизводимость их состава и свойств.

В работе приведены результаты синтеза, идентификации и свойства многофазных композиций на основе галлатов лантаноидов. Композиции синтезированы химическим соосаждением смеси комплексных малорастворимых гидроксоформ галлия и допантов раствором аммиака с последующим их прокаливанием при температурах $<1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ [3]. Идентификация продуктов синтеза проведена методами рентгенофазового анализа, ИК спектроскопии и электронной микроскопии. Основными компонентами композиций являются галлаты металлов со структурами перовскита и граната. Преобладание той или другой фазы галлатов в составе композиции определяется условиями синтеза. В качестве сопутствующей фазы образуется оксид галлия.

Электрические свойства композиций исследованы методом импедансной спектроскопии в диапазоне частот 0,050–200 кГц в интервале температур 25–125 $^{\circ}\text{C}$. Измерения фиксировались после установления теплового равновесия в системах. Полученные значения активного и реактивного сопротивления проходили проверку методом среднего абсолютного отклонения. Оставшиеся значения усреднялись по каждой частоте. Полученные наборы данных для каждой температуры проходили проверку Крамерса-Кронига на соответствие импедансной теории. Найдены модели, описывающие электрические свойства образцов композиций. Результаты эксперимента позволяют предположить, что основным барьером ионной проводимости является «блокирующий» эффект, создаваемый пластинам металлических электродов, использованных в эксперименте. Также вносит вклад граница раздела «вещество – воздух» в порах крупных частиц образца. Кроме того, двумя методами определены значения энергии активации проводимости для нескольких температур в указанном частотном диапазоне.

Зарегистрированы электронные спектры диффузного отражения, возбуждения люминесценции и люминесценции образцов, допированных ионами европия и тербия. Возбуждение люминесценции, главным образом, происходит при длинах волн $<300\text{ нм}$ в полосы матрицы. В результате сенсibilизационного переноса поглощенной энергии интенсивность люминесценции ионов лантаноидов многократно увеличивается.

1. Pitcher M. J. Non-Equilibrium Synthesis of NewOxide-BasedMaterials. Inorganic chemistry, Université d'Orléans. 2024. 76 с. <https://hal.science/tel-04970658v1>

2. Jaffar B.M., Swart H.C., Seed Ahmed H.A.A. Influence of doping concentration and annealing temperature on the structure, particle morphology, and luminescent properties of powders and pulsed laser deposited thin films of bismuth-doped lanthanum gallate // Optical Materials. 2023. № 143. P. 114291.

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

СИНТЕЗ И ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ЧЕТЫРЕХКООРДИНИРОВАННЫХ КОМПЛЕКСОВ БОРА

*Г.О. Третьякова^{1,2}, А.В. Ильюша¹, М.С. Емельянова¹, А.Г. Мирочник²,
Е.В. Федоренко², И.В. Свистунова¹*

¹Дальневосточный федеральный университет, г. Владивосток, Россия

²Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток, Россия

tretyakova.go@dvfu.ru

Интерес к изучению фотофизических и фотохимических свойств β -дикетонатов дифторида бора обусловлен возможностью их использования в лазерной технике [1], создания на их основе мезоморфных систем [2]. Способность β -дикетонатов и β -кетоиминатов дифторида бора к агрегационно- и кристаллизационно индуцированной эмиссии обуславливает интенсивную люминесценцию этих соединений как в растворах, так и в кристаллах [3, 4]. Замещение атомов фтора в хелатах дифторида бора на остатки двухосновных кислот, диамины или дикетоны приводит к получению спироборатных комплексов бора, циклы которых расположены перпендикулярно друг другу. Благодаря интенсивной люминесценции в кристаллическом состоянии во всем видимом и ИК диапазонах, термо- и механохромизму, хелаты бора представляют собой перспективный класс твердотельных люминофоров для smart-материалов [1].

В докладе представлены данные о синтезе и спектрально люминесцентных свойствах β -дикетонатных и β -кетоиминатных спироборатных комплексов с различными кислотами, аминами и дикетонами в качестве солиганда. Особое внимание уделено проведению сравнительного анализа особенностей строения и люминесцентных свойств β -кетоиминатов дифторида бора с их кислородсодержащими и спироборатными аналогами методами рентгеноструктурного анализа, стационарной и время-разрешенной спектроскопии, а также квантово-химического моделирования.

Установлено, что при переходе от дикетонатов к ketoиминатам дифторида бора наблюдается нарушение квазиароматичности хелатного цикла. Показано, что для разбавленных растворов ketoиминатных комплексов наблюдается зависимость спектров люминесценции от длины волны возбуждающего света и спектров возбуждения от длины волны люминесценции.

Показана способность исследуемых четырехкоординированных комплексов бора к кристаллизационно-индуцированной эмиссии, механохромизму и сольватохромизму. Установлено, что характер заместителя у атома азота определяет природу люминесценции кристаллов.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации №FZNS-2026-0013.

1. Cogne-Laage, E. Diaroyl(methanato)boron Difluoride Compounds as Medium-Sensitive Two-Photon Fluorescent Probes // Chem. Eur. J. 2004. V.10. P. 1445-1455.

2. Туранова, О.А. Жидкокристаллический полиморфизм β -дикетоната дифторида бора // Журн. общ. химии. 2010. Т. 80, № 11, С. 1854-1859.

3. Yoshii, R, Boron Diiminate with Aggregation-Induced Emission and Crystallization-Induced Emission-Enhancement Characteristics // Chem. Eur. J. 2014, V. 20, P. 8320-8324.

4. Xia, M. Synthesis, structure and spectral study of two types of novel fluorescent BF₂ complexes with heterocyclic 1,3-enaminoketone ligands // J. Fluor. Chem. 2008. V. 129. P. 402-408.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ И ПЕРЕДАЧИ ЭНЕРГИИ В КАРБОКСИЛАТАХ ЕВРОПИЯ С ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМИ N-ДОНОРНЫМИ ЛИГАНДАМИ С ПОМОЩЬЮ ПРОГРАММЫ LUMPAC

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

Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН,

г. Фрязино, Россия

vsaryuk@mail.ru

Представлены результаты, полученные нами при использовании программы LUMPAC [1] для исследования взаимосвязи строения и спектроскопических характеристик димеров карбоксилатов европия (нафтилкарбоксилата, метоксибензоата, бензоата, фууроатов, фенил- и феноксиацетатов, пивалатов, капроната, пропионата и др.) с 1,10-фенантролином, его пятью производными и 2,2'-бипиридином [2, 3]. Для анализа результатов расчётов сформирована серия соединений с одинаковым строением ближайшего окружения иона Eu^{3+} , но последовательно изменяющимися искажениями кристаллического поля.

Исследованы спектры люминесценции, времена жизни электронного состояния $^5\text{D}_0$ (Eu^{3+}) и кристаллические структуры. Вычислены параметры Джадда-Офельта Ω_λ , скорости излучательных и безызлучательных процессов, определяющие дезактивацию состояния $^5\text{D}_0$ (Eu^{3+}), квантовая эффективность и квантовый выход люминесценции. Вычислены скорости прямой и обратной передачи энергии с наиболее низких возбуждённых состояний S_1 и T_1 , относящихся к N-донорному лиганду, на ион Eu^{3+} .

Выявлена корреляция между величиной параметра Ω_2 , скоростью излучательных процессов и степенью искажений координационного полиэдра Eu^{3+} в рассматриваемой серии карбоксилатов. Обсуждается преобладающее влияние на параметр Ω_2 сферической координаты R атомов ближайшего окружения иона Eu^{3+} . Продемонстрирована зависимость параметра Ω_2 от «распределения» величины перекрывания орбиталей «металл-лиганд» по всем связям «Eu-лиганд». Значения Ω_2 для более искажённых ароматических карбоксилатов ($10\text{--}12,7$ (10^{-20} см^2)) закономерно превышают значения Ω_2 для алифатических карбоксилатов ($5,9\text{--}7,6$ (10^{-20} см^2)). Расчёты показывают, что влияние механизма динамической связи на интенсивность f-f переходов иона Eu^{3+} превалирует по сравнению с влиянием вынужденного электродипольного механизма.

Рассчитанные скорости безызлучательной передачи энергии $\text{T}_1\text{--}^5\text{D}_1$ и $\text{T}_1\text{--}^5\text{D}_0$ имеют один и тот же порядок величины в исследуемых карбоксилатах. Скорости же обратной передачи $^5\text{D}_1\text{--}\text{T}_1$ и $^5\text{D}_0\text{--}\text{T}_1$ согласуются с энергией триплета T_1 . Вычисленные квантовая эффективность и квантовый выход люминесценции достигают ~ 70 %. Исключением является пивалат европия с 5-амино-фенантролином с двукратным уменьшением величин этих характеристик при 295 К из-за обратной передачи энергии возбуждения на низкоэнергетический триплет $^5\text{D}_{1,0}\text{--}\text{T}_1$.

Результаты работы расширяют возможности прогнозирования необходимых характеристик при разработке новых люминесцентных материалов.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН.

1. Dutra J.D.L., Bispo T.D., Freire R.O. // J. Comput. Chem. 2014., V. 35., P. 772-775.
2. Savchenko V.D., Zhuravlev K.P., Tsaryuk V.I. // J. Lumin. 2024., V. 276., 120839.
3. Zhuravlev K.P., Savchenko V.D., Vologzhanina A.V., Tsaryuk V.I. // J. Lumin. 2025., V. 288., 121565.

ТЕРМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЕВРОПИЯ (III) С ОКСИЭТИЛИДЕНДИФОСФОНОВОЙ КИСЛОТОЙ

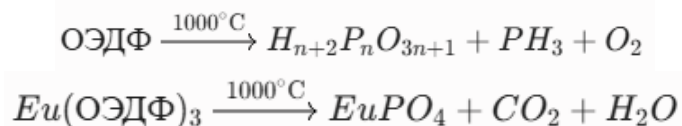
В.Е. Шабалина, Н.Н. Буков

*Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия
vshabalina2020@outlook.com*

Комплексы переходных металлов оксиэтилидендифосфоновой кислотой (ОЭДФ) обладают уникальными физико-химическими свойствами. В частности, комплексы лантаноидов, обладающие люминесценцией, могут служить прекурсорами новых люминесцентных материалов, благодаря их термической устойчивости. Нами был изучен пиролиз комплексов европия с ОЭДФ в диапазоне 20–1000 С°.

Было установлено, что в отличие от свободной ОЭДФ, которая при пиролизе подвергается внутримолекулярной окислительно-восстановительной реакции с образованием фосфина и полифосфорных кислот [1], комплексы европия при пиролизе образуют ортофосфаты, которые могут служить прекрасными люминофорами [2].

Как показало термогравиметрическое исследование, процесс пиролиза ОЭДФ и комплекса европия можно отразить следующими обобщёнными схемами:



Образование ортофосфатов европия подтверждено ИК спектром, а выделенные ортофосфаты европия обладают интенсивной красной люминесценцией.

1. Investigation of thermal decomposition of phosphonic acids/ T. Hoffmann, P. Friedel, C. Harnisch, L. Häußler, D. Pospiech / Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 96 (2012) 43-53
2. Синтез и люминесцентные свойства фосфатов европия (III, II)/ Н. И. Стеблевская 1, М. В. Белобелецкая, А. Ю. Устинов, М. А. Медко/ Журнал неорганической химии, 2019, Т. 64, № 2, стр. 146–152

СПЕКТРОСКОПИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

СЕКЦИЯ

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ КООРДИНАЦИОННАЯ ХИМИЯ

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ИТТРИЯ (III) С ВАЛИНОМ

Д.В. Беспалов, О.А. Голованова

«Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского»

г.Омск, Россия

d.v.bespalov@rambler.ru

Иттрий(III) представляет научный интерес благодаря сходству ионного радиуса с тяжелыми лантаноидами, отсутствию собственного парамагнитного момента и высокой биосовместимости его соединений. Природные α -аминокислоты, такие как валин, выступают эффективными лигандами, способными образовывать стабильные хелатные структуры. Несмотря на обширные исследования в области координационной химии РЗЭ, данные о комплексообразовании иттрия(III) с валином остаются фрагментарными. Цель работы: исследование процессов комплексообразования в системе иттрий(III) - L-валин, определение термодинамических параметров и квантово-химическое моделирование пространственной структуры комплекса.

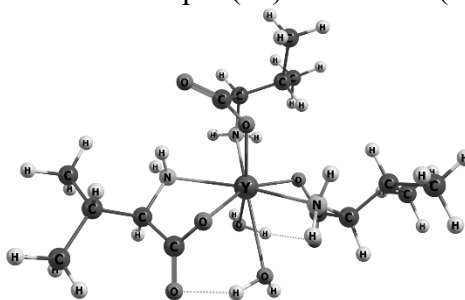
Методом потенциометрического титрования (по Кальвину-Мельхиору) в водном растворе при 298K и ионной силе 0,1 определены ступенчатые и общие константы устойчивости (см. табл.). Комплекс синтезирован на основе методического подхода, описанного в работе [1]. Состав и строение полученного осадка охарактеризованы методами ИК-Фурье спектроскопии и рентгенофазового анализа (РФА). Квантово-химическое моделирование проведено в два этапа: оптимизация геометрии DFT (B3LYP/6-31G(d,p)) и последующая минимизация энергии и расчёт ИК полуэмпирическим методом GFN2-хТВ.

Таблица

Термодинамические характеристики комплексных соединений в водном растворе при 298,15 K

Комплексы в растворе	Ступенчатые LgK	Ступенчатые ΔG° , kJ/mol	Общие $Lg\beta$	Общие ΔG° , kJ/mol
[Y(Val)]	$4,90 \pm 0,05$	$-28,00 \pm 0,29$	$4,90 \pm 0,05$	$-28,00 \pm 0,29$
[Y(Val) ₂]	$4,06 \pm 0,04$	$-23,10 \pm 0,23$	$8,96 \pm 0,06$	$-51,10 \pm 0,37$
[Y(Val) ₃]	$2,80 \pm 0,03$	$-16,00 \pm 0,17$	$11,76 \pm 0,07$	$-67,10 \pm 0,50$

Построенна модель комплекса иттрия(III) с валином (см.рисунок).



Модель комплекса [Y(Val)₃·2H₂O]

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № 075-03-2025-469).

1. Bespalov D.V., Golovanova O.A. Quantum chemical and experimental modeling of yttrium(III) complexation with cysteine. // Struct Chem. 2026. DOI:10.1007/s11224-026-02828-z

МЕТОДИКА КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ МАГНИТНЫХ
ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ 3d-МЕТАЛЛОВ НА ПРИМЕРЕ КООРДИНАЦИОННЫХ
СОЕДИНЕНИЙ МАРГАНЦА(III)**В.А. Миронов, Б.К. Курамин, В.Г. Штырлин***Химический Институт им. А.М. Бутлерова, КФУ, г. Казань, Россия**vmironov0509@gmail.com*

Теоретическое описание магнитных свойств комплексов марганца активно развивается с момента получения первых молекулярных магнитов¹. В ряде работ встречались попытки выявить эмпирические корреляции между структурными параметрами оксокомплексов марганца и их магнитными свойствами². Однако теоретические квантово-химические расчёты на сегодняшний день либо обладают ограниченной применимостью и демонстрируют слабое согласие с большинством экспериментальных данных³, либо являются невоспроизводимыми⁴.

В данной работе были проведены серии расчетов констант магнитных взаимодействий J разными методами квантовой химии (теория функционала плотности в формализме нарушенной симметрии - BS-DFT; метод самосогласованного поля полного активного пространства с последующим расчетом по теории возмущений – CASSCF/NEVPT2) в семействе биядерных комплексов Mn(III): $[\text{Mn}^{\text{III}}_2(\mu_2\text{-O})(\mu_2\text{-RCOO})_2\text{L}_n]^z$, с целью разработки универсального подхода для моделирования подобных систем. Для сравнения с экспериментальными данными результатов расчетов использованы не моделированные ранее, но изученные экспериментально комплексы. Было изучено отдельное влияние суперобменных взаимодействий фрагментов Mn-O-Mn и Mn-OCO-Mn, а также рассмотрены механизмы атомной релаксации – для этого проводились расчеты оптимизации геометрий молекулы в вакууме и в кристаллическом поле методом ONIOM. После разработки методики моделирования биядерных систем, аналогичный подход был успешно применен для трехъядерного комплекса из семейства $[\text{Mn}_3\text{O}(\text{RCO}_2)_6(\text{Py})_3]$.

В работе было показано, что наряду с выбором метода описания электронных состояний, ключевым и необходимым фактором для точного моделирования магнитных свойств комплексов марганца(III) является учет атомной релаксации при понижении температуры в эксперименте.

1. Sessoli R., Tsai H.-L., Schake A.R., Wang S., Vincent J.B., Folting K., Gatteschi D., Christou G., Hendrickson D.N. High-Spin Molecules: $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CR})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$ // Journal of the American Chemical Society. 1993. Т. 115. № 5. С. 1804–1816.

2. Lee K.H.K., Christou G. Semiempirical Magnetostructural Correlation for High-Nuclearity MnIII-Oxo Complexes: Accommodation of Different Relative Jahn–Teller Axis Orientations // Inorganic Chemistry. 2023. Т. 62. № 49. С. 20005–20019.

3. Pantazis D.A., Krewald V., Orio M., Neese F. Theoretical Magnetochemistry of Dinuclear Manganese Complexes: Broken Symmetry Density Functional Theory Investigation on the Influence of Bridging Motifs on Structure and Magnetism // Dalton Transactions. 2010. Т. 39. № 20. С. 4959–4967.

4. Vignesh K.R., Langley S.K., Gartshore C.J., Borilović I., Forsyth C.M., Rajaraman G., Murray K.S. Rationalizing the Sign and Magnitude of the Magnetic Coupling and Anisotropy in Dinuclear Manganese(III) Complexes // Dalton Transactions. 2018. Т. 47. № 34. С. 11820–11833.

**РАСЧЕТЫ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК
ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ИОНОВ КАЛЬЦИЯ С ХИТОЗАНОМ**

О.А. Голованова, А.В. Ейхлер, М.В. Мамонова, П.В. Прудников

«Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского»

г. Омск, Россия

golovanoa2000@mail.ru

Остеопороз является одним из древнейших заболеваний человечества и занимает 4 место по смертности, так как возрос процент пожилого населения. Интерес к остеопорозу в настоящее время вызван, по большей части из-за последствий, возникающих после него, а именно: переломов костей конечностей и позвоночника, являющихся причиной временной и стойкой нетрудоспособности (инвалидности), ограничения способности к движению, потери возможности самообслуживания и, в целом, ухудшения качества жизни, повышенной смертности, особенно лиц пожилого возраста. За последние годы успешные клинические разработки в области лечения остеопороза привели к разработке и широкому внедрению современных принципов диагностики и лечения данного заболевания.

Широкое распространение при лечении таких заболеваний получили кальций фосфатные материалы. Они обладают биосовместимостью и остеоиндуктивностью *in vivo* и по химическому составу близки к костной ткани.

Одним из таких материалов является трикальцийфосфат (ТКФ), он обладает лучшими резорбируемыми характеристиками по сравнению с тем же гидроксиапатитом (ГА).

Прекрасной полимерной добавкой для создания таких биокompозитов может служить хитозан. Хитозан является природным полисахаридом, обладающим биосовместимыми, бактерицидными, регенерирующими, низкотоксичными свойствами, позволяющими его использовать в медицине и в фармакологии.

Традиционно композиты из бета-трикальцийфосфата и хитозана применяются в медицине для создания биосовместимых имплантатов, восстановления костной ткани и доставки лекарств, так как они объединяют прочность минерала и гибкость природного полимера, поэтому понимание принципов взаимодействия молекулярных комплексов важно для изменения свойств биосовместимых материалов.

В данной работе было проведено квантово-химическое моделирование взаимодействия бета-фосфата кальция $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ и молекулы хитозана $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_5$ в первопринципном программном пакете VASP.

Расчеты проводились с использованием функционала Perdew-Burke-Ernzerhof, для числа *k*-точек равного 8.

При расчетах проводилась релаксация молекулярных структур относительно длины и угла связей.

В результате расчетов было показано, что мономер хитозана абсорбируется на фосфате кальция. Рассчитанное значение энергии композитного материала позволяет сделать вывод о стабильности выбранной конфигурации.

Взаимодействие предполагается между свободным кислородом в хитозане и кальцием в фосфате кальция

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № 075-03-2025-469).

КОМПЛЕКСЫ Cu(II) НА ОСНОВЕ БИС-БЕНЗОКСАЗОЛИЛГИДРАЗОНОВ ДИКАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И *IN SILICO* ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОТИВООПУХЛЕВОЙ АКТИВНОСТИ

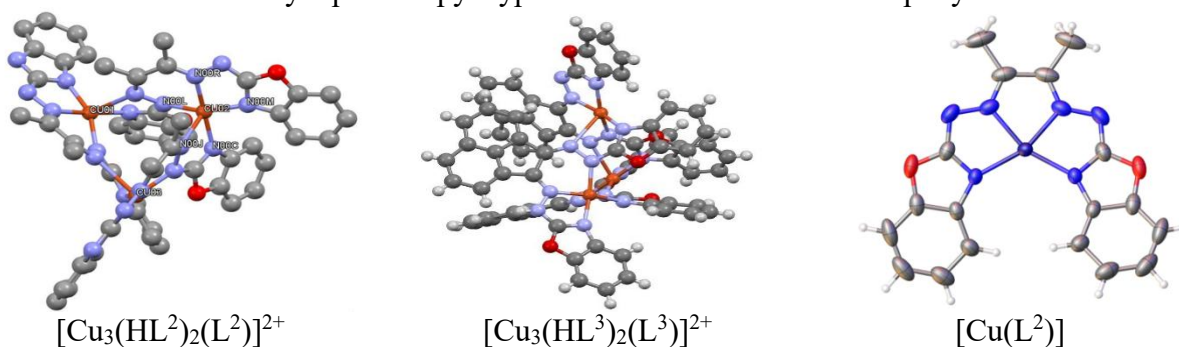
А.Д. Домченков, Т.Ю. Левкова, Ю.П. Туполова, Л.Д. Попов, С.А. Бородин,
И.Н. Щербаков.

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

С целью изучения влияния природы дикарбонильного фрагмента в молекуле лиганда на строение и противоопухолевую активность комплексов было проведено экспериментально-теоретическое исследование металлохелатов Cu(II) на основе бис-бензоксазолилгидразонов – продуктов конденсации 2-гидразинобензоксазола с 2,6-диацетилпиридином (H_2L^1), диацетилом (H_2L^2) и аценафтенхиноном (H_2L^3). Состав и строение полученных соединений были изучены методами элементного анализа, ЯМР, ИК-, электронной спектроскопии и рентгеноструктурного анализа.

Установлено, что при взаимодействии H_2L^1 с нитратом и перхлоратом меди(II) образуются мооядерные комплексы $[Cu(HL^1)(NO_3)]$ и $[Cu(HL^1)(H_2O)]ClO_4$ соответственно [1], тогда как использование бис-гидразонов H_2L^2 и H_2L^3 приводит к получению как трёхъядерных металлохелатов состава $[Cu_3(HL^n)_2(L^n)](X)_2$ ($n = 2, X = ClO_4^-$; $n = 3, X = ClO_4^-, NO_3^-$), так и мооядерного комплекса с общей формулой $[Cu(L^2)]$, в которых HL и L – моно- и дваждыдепротонированная форма лиганда соответственно.

Молекулярные структуры комплексов показаны на рисунке.



Молекулярное строение комплексов Cu(II)

С целью прогнозирования противораковой активности для всех синтезированных соединений был проведён молекулярный докинг с белком VEGFR-2 (PDB: 4ASD), ингибирование которого вызывает остановку развития и деления раковых клеток, а также с фрагментом ДНК (PDB: 1BNA). Расчёты энергий связывания с биологическими мишенями выполнялись с использованием программного обеспечения MOE 2024.06. Значения энергий связывания металлохелатов с VEGFR-2 находятся в диапазоне от $-5,9$ до $-9,51$ ккал/моль, а с ДНК – от $-6,37$ до $-7,89$ ккал/моль. Полученные *in vitro* результаты коррелируют с данными докинга: комплексы на основе H_2L^1 проявляют выраженную активность против линии HepG2 (IC_{50} равно 1,8 и 1,4 мкМ для $[Cu(HL^1)NO_3]$ и $[Cu(HL^1)(H_2O)]ClO_4$ соответственно), что более чем в 30 раз ниже IC_{50} цисплатина – коммерческого препарата для лечения рака.

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда содействия инновациям.

1. Tupolova Y.P. Crystal structure and cytotoxic activity of Cu(II) complexes with bis-benzoxazolylhydrazone of 2,6-diacetylpyridine // New J. Chem. 2023., V. 47., P. 14972.

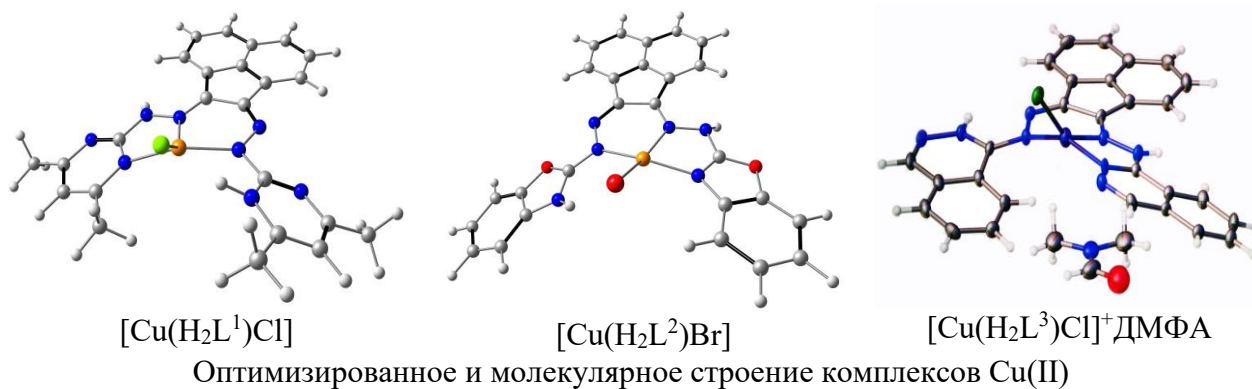
ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ И ПРОТИВООПУХЛЕВОЙ АКТИВНОСТИ НОВЫХ КОМПЛЕКСОВ Cu(II) НА ОСНОВЕ БИС-ГЕТАРИЛГИДРАЗОНОВ АЦЕНАФТЕНХИНОНА

И.А. Левицкая, А.Д. Домченков, Р.З. Мнацаканян, Ю.П. Туполова, В.А. Четверикова, И.Н. Щербаков

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

Для исследования влияния природы гетероциклического фрагмента на противоопухолевую активность комплексов была получена серия металлохелатов Cu(II) на основе бис-гетарилгидразонов — продуктов конденсации аценафтенхинона с 2-гидразино-4,6-диметилпиримидином (H_2L^1), 2-гидразинобензоксазолом (H_2L^2) и 1-гидразинофталазином (H_2L^3).

Показано, что при взаимодействии H_2L^1 — H_2L^3 с галогенидами меди(II) образуются мооядерные металлохелаты состава $[Cu(H_2L)X]$ ($X = Cl^-, Br^-$). Бис-гетарилгидразоны в комплексах ведут себя как трехдентатные лиганды в молекулярной форме, которые асимметрично координируются к иону меди через атомы азота азометинового, гидразонового и соответствующего гетероциклического фрагментов. При этом вокруг иона металла формируются два конденсированных хелатных цикла — пяти- и шестичленный, четвертое координационное место у Cu^{2+} занимает галогенид-ион. Координационный полиэдр комплексов представляет собой искаженный плоский квадрат, что подтверждается расчетами непрерывной меры формы координационного полиэдра, рассчитанной в программе SHAPE 2.1. Оптимизированные структуры комплексов на основе H_2L^1 и H_2L^2 , а также кристаллическое строение металлохелата $[Cu(H_2L^3)Cl]$, установленное методом РСА, показаны на рисунке.



Для исследования противораковой активности металлохелатов, а также их потенциальных механизмов действия был проведен молекулярный докинг, в котором в качестве биологических мишеней были использованы белок VEGFR-2 (PDB: 4ASD), отвечающего за ангиогенез и пролиферацию раковых клеток. Полученные значения энергий связывания комплексов с VEGFR-2 находятся в диапазоне от -6,07 до -7,01 ккал/моль, что свидетельствует о способности полученных комплексных соединений опосредованно влиять на раковые клетки, ингибируя данный белок. Установлено, что в ряду пиримидин – бензоксазол – фталазин происходит увеличение энергии связывания.

КОМПЛЕКСЫ Cu(II) НА ОСНОВЕ БИС-4-R-ТИОСЕМИКАРБАЗОНОВ ДИАЦЕТИЛА: ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНО-ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ

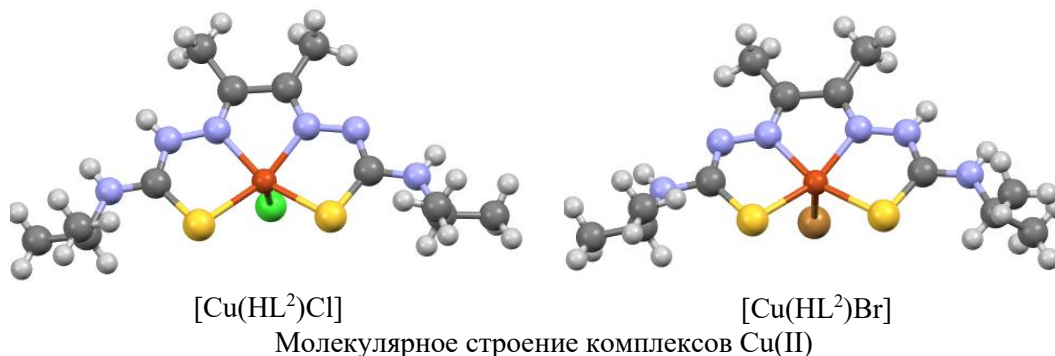
Т.Ю. Левкова¹, А.Д. Домченков¹, Э.Б. Каймакан¹, А.О. Буланов¹, Е.В. Иванникова²,
И.Н. Щербаков¹

¹Южный федеральный университет, г. Ростов-на-Дону, Россия

²Ростовский государственный медицинский университет, г. Ростов-на-Дону, Россия
tlevkova@sfedu.ru

С целью установления влияния природы заместителя в молекуле лиганда на строение и цитотоксические свойства были синтезированы и исследованы новые комплексы Cu(II) на основе бис-тиосемикарбазонов – продуктов конденсации диацетила с 4-R-тиосемикарбазидами (R = *i*-C₇H₁₆ (**H₂L**¹), *i*-C₃H₈ (**H₂L**²)). Состав и строение полученных соединений были установлены методами элементного анализа, ¹H ЯМР (для **H₂L**¹ и **H₂L**²), ИК-, ЭПР, электронной спектроскопии и рентгеноструктурного анализа.

Показано, что при взаимодействии бис-тиосемикарбазонов диацетила с галогенидами меди(II) образуются моноядерные металлохелаты состава [Cu(HL)X] (X = Cl⁻, Br⁻), в которых соответствующие бис-тиосемикарбазоны находятся в четырёхдентатной монодепротонированной тион-тиольной форме и выступают в качестве тетрадентатного N₂S₂-донорного лиганда. Координационный узел имеет геометрию квадратной пирамиды, в основании которой лежат атомы азота азометиновых фрагментов и атомы серы тиольной и тионной групп, которые формируют вокруг центрального иона Cu²⁺ три пятичленных хелатных цикла; апикальную позицию занимает галогенид-ион. Молекулярные структуры комплексов на основе **H₂L**² показаны на рисунке.



Для прогнозирования токсичности и фармакинетических свойств полученных соединений были рассчитаны параметры ADMEТ (Absorption, Distribution, Metabolism, Excretion, Toxicity), согласно которым все соединения соответствуют правилу лекарственного подобия Липински.

Для изучения потенциальных механизмов действия металлохелатов на раковые клетки был проведен молекулярный докинг с использованием программного обеспечения MOE 2024.06. В качестве биологических мишеней были использованы белок VEGFR-2 (PDB: 4ASD), а также фрагмент молекулы ДНК (PDB: 1BNA). Значения энергий связывания комплексов с VEGFR-2 находятся в диапазоне от -6,66 до -7,23 ккал/моль, а с молекулой ДНК – от -6,34 до -8,35 ккал/моль, что может указывать на способность полученных комплексных соединений воздействовать на раковые клетки как напрямую, связываясь с ДНК раковых клеток, так и опосредовано, ингибируя белок VEGFR-2. Установлено, что более длинный гептильный фрагмент в молекуле лиганда способствует лучшему связыванию металлохелатов с обеими биологическими мишенями.

УПРАВЛЕНИЕ МАГНИТНЫМИ СВОЙСТВАМИ В ХЕЛАТНЫХ КОМПЛЕКСАХ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С N-ДОНОРНЫМИ ЛИГАНДАМИ

*А.А. Старикова**Научно-исследовательский институт физической и органической химии Южного
федерального университета, г. Ростов-на-Дону, Россия
aastarikova@sfnedu.ru*

Способность ионов переходных металлов претерпевать обратимые переключения между различными спиновыми состояниями позволяет комплексам на их основе находить применение в датчиках, дисплеях и других устройствах молекулярной электроники и спинтроники [1]. Исследование таких координационных соединений открывает пути к миниатюризации и улучшению характеристик современных наномеханических устройств.

При помощи систематического квантово-химического моделирования семейства комплексов $[M(\text{Ph-BIAN})_3]^{2+}$ ($M = \text{Co}, \text{Mn}, \text{Fe}$), где Ph-BIAN – бис((фенил)имино)аценафтен, выявлено новое соединение железа с переключаемыми магнитными свойствами [2]. Выполненные экспериментальные исследования (синтез, рентгеноструктурный анализ, спектроскопические, электрохимические и магнитные измерения) подтверждают выводы, сделанные на основании квантово-химических расчетов: соединение $[\text{Fe}(\text{Ph-BIAN})_3](\text{BPh}_4)_2$ претерпевает термически наведённую валентную таутомерию (ВТ); твердотельные фотомагнитные измерения показывают, что ВТ взаимопревращение также индуцируется светом. Исследованные системы являются электронно-лабильными, что обеспечивает новые механизмы инициирования спиновых переходов, приводящих к изменению магнитных свойств.

Продемонстрировано успешное управление магнитным поведением моноядерного терпиридинового комплекса $\text{Co}(\text{II})$ посредством взаимодействия «хозяин–гость» с кукурбитурилом CB[7]: связывание CB[7] стабилизирует низкоспиновое состояние и повышает температуру спинового перехода [3]. Это исследование подчеркивает динамическую и обратимую природу управления спинового состояния и показывает, что химия «хозяин–гость» может служить модулятором вторичной координационной сферы, предоставляя многообещающую стратегию для разработки магнитно-бистабильных соединений, способных к супрамолекулярной самосборке в сложные упорядоченные молекулярные устройства с индивидуальными функциональными возможностями.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Государственное задание в сфере научной деятельности, проект № FENW-2026-0014).

1. Yu C.J., Von Kugelgen S., Laorenza D.W., Freedman D.E. A Molecular Approach to Quantum Sensing // ACS Cent. Sci., 2021., Vol. 7., P. 712–723.
2. Janetzki J.T., Brown D.S., Daumann F., Haseena Ismail I., Gable R.W., Hay M.A., Mulder R.J., Starikova A.A., Weber B., Giansiracusa M.J., Boskovic C. Thermal- and Light-Induced Valence Tautomerism with a Concerted Spin Transition in an Iron Tris(diimine) Complex // Chemical Science. 2025., Vol. 16., No. 14., P. 5857–5871.
3. Lu K., Chen Y.-X., Hu J.-Sh., Liu Zh.-K., Shi X.-Li, Yu M., Starikova A.A., Tao J. Spin-State Modulation by Host–Guest Chemistry with Cucurbiturils // Chemical Communications. 2025., Vol. 61., No. 39., P. 7137-7140.

**AB INITIO ИССЛЕДОВАНИЕ МАГНИТНОГО ПОВЕДЕНИЯ
ГЕКСАКООРДИНИРОВАННЫХ КОМПЛЕКСОВ СО (II) НА ОСНОВЕ
БИС-ГЕТАРИЛГИДРАЗОНОВ АЦЕНАФТЕНХИНОНА**

М.В. Тикиджи¹, М.В. Мелихо¹, Ю.П. Туполова¹, И.Н. Щербаков¹

¹Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону,
e-mail: tikidzhi@sfedu.ru

Мономолекулярные магнетики (SMMs) рассматриваются как перспективная платформа для квантовых технологий. Их развитие направлено не только на синтез молекул с высокой магнитной анизотропией, но и на адресное управление спиновыми состояниями на уровне одной молекулы. Для квантовых технологий SMMs привлекательны благодаря дискретной структуре спиновых уровней, возможности квантового туннелирования, что позволяет рассматривать их как кандидаты для кубитов и кудитов.

Комплексы гексакоординированные кобальта представляют особый интерес как перспективные объекты молекулярного магнетизма благодаря сочетанию координационной вариативности, выраженного спин-орбитального взаимодействия и высокой чувствительности магнитной анизотропии к малейшим геометрическим искажением октаэдрического узла.

Поэтому в качестве потенциальных молекулярных систем были выбраны гексакоординированные комплексы кобальта с бис-гетарилгидразоном – продукта конденсации аценафтенхинона и 2-гидразино-4,6-диметилпиримидина (**H₂L**).

Для выявления зависимости магнетохимических характеристик от типа ацидолиганда (Cl⁻, Br⁻, NCS⁻) в ряду мооядерных комплексов кобальта(II) состава [Co(H₂L)X₂] были выполнены высокоуровневые квантово-химические расчеты. Методами CASSCF/NEVPT2 для оптимизированных геометрических структур определены параметры расщепления в нулевом поле (D, E/D) и компоненты g-тензора

Таблица

Вычисленные значения параметров расщепления в нулевом поле (D, E/D), компонент
g-тензора

	D, см ⁻¹	E/D	g
[Co(H ₂ L)Cl ₂]	53,9	0,2	2,006; 2,599; 2,846
[Co(H ₂ L)Br ₂]	63,5	0,16	2,073; 2,416; 2,686
[Co(H ₂ L)(NCS) ₂]	40,7	0,333	2,073; 2,416; 2,686

Установлено, что природа ацидолиганда оказывает существенное влияние на величину параметра аксиального расщепления (D). Максимальное значение D = 63,5 см⁻¹ зафиксировано для комплекса [Co(H₂L)Br₂], что на 18% выше, чем для хлоридного. Установлено, что природа ацидолиганда оказывает существенное влияние на величину параметра аксиального расщепления (D). Максимальное значение D = 63,5 см⁻¹ зафиксировано для комплекса [Co(H₂L)Br₂], что на 18% выше, чем для хлоридного аналога (D = 53,9 см⁻¹). Такое усиление магнитной анизотропии при переходе от Cl⁻ к Br⁻ объясняется эффектом тяжелого атома и возрастанием вклада спин-орбитального взаимодействия. В свою очередь, для роданидного комплекса [Co(H₂L)(NCS)₂] наблюдается минимальное в данной серии значение D (40,7 см⁻¹).

СЕКЦИЯ

**СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА КОМПЛЕКСНЫХ
СОЕДИНЕНИЙ**

КОМПЛЕКСЫ НИТРОЗОРУТЕНИЯ С ПОЛИДЕНТАТНЫМИ
N-ДОНОРНЫМИ ГЕТЕРОЦИКЛАМИ

А.О. Бровко, И.А. Яковлев, Н.В. Куратьева, Г.А. Костин

¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского Отделения
Российской Академии Наук, 630090, Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева 3
bro@niic.nsc.ru

Координационные соединения, в своем составе имеющие нитрозогруппу (NO^+) обладают уникальными фотохимическими свойствами. В растворе под действием света определенной длины волны возможно высвобождение малой молекулы-медиатора оксида азота (II), участвующей в таких биологических процессах, как формирование иммунного ответа, рост и подавление роста злокачественных опухолей, сужение и расширение кровеносных сосудов. Высвобождение NO под действием света дает возможность таргетированного воздействия, в результате чего возможно применение таких соединений в фотодинамической терапии рака. В кристаллической структуре под действием света определенной длины волны возможно образование 3 различных связевых изомеров: основное состояние – GS (M-NO), метастабильное состояние 1 – MS1 (M-ON), метастабильное состояние 2 – MS2 ($\text{M-(}\eta^2\text{-NO)}$). Возможность перехода связевых изомеров друг в друга, а также, наличие у них характеристичных спектров поглощения являются перспективными основами для создания молекулярных переключателей, а также устройств хранения данных на основе голографии.

Нитрозокомплексы рутения, содержащие в координационной сфере N-донорные лиганды, являются наиболее устойчивыми и обладают наибольшим потенциалом для дальнейшего применения в растворе и в твердом теле.

Разработана методика синтеза и выделения комплексов $[\text{RuNO}(\text{L})\text{Cl}_x]$, где $\text{L}=\text{phen}$, bpy , bpm $x=3$, $\text{L}=\text{bpca}$ $x=2$ из общего предшественника $\text{K}_2[\text{RuNOCl}_5]$ и соответствующего лиганда. В комплексе транс- $[\text{RuNO}(\text{bpca})\text{Cl}_2]$ лиганд L – бис(2-пиридилкарбонил)имид является продуктом гидролиза tpzt по триазиновому циклу. В случае соединений с тремя хлоро-лигандами, выделены в индивидуальном виде как ос-, так и гран-изомеры. Состав полученных соединений был установлен и подтвержден при помощи рентгенофазового, рентгеноструктурного, элементного анализа и ИК-спектроскопии. Сохранение геометрии комплекса в растворе подтверждено ^1H ЯМР спектроскопией. Фотовысвобождение NO в растворе показано благодаря одновременной записи серии ИК- и УФ-спектров при работе системы проточных кювет, рассчитан квантовый выход превращения. При помощи масс-спектрометрии продемонстрировано изменение качественного состава раствора после облучения. Продукты фотолиза выделены в индивидуальном виде в случае протекания высвобождения NO из раствора ацетонитрила и соответствуют формуле $[\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CN})(\text{L})\text{Cl}_x]$, где L и x сохраняются в процессе фотолиза. Измерена цитотоксичность нитрозо-соединений без облучения и с облучением, а также измерена цитотоксичность продуктов фотолиза. Оценена липофильность нитрозо-соединений и продуктов фотолиза в смеси октанол-вода. Соотнесены данные цитотоксичности и липофильности.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 25-23-00843.

СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ПРОЦЕССЫ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ АЗОСОЕДИНЕНИЙ, ВКЛЮЧАЮЩИХ ТИАЗОЛЬНЫЕ ЦИКЛЫ**О.В. Ковальчукова^{1,2}, Н.А. Полянская^{2,3}, И.У. Турсунов¹, С.С. Боженкова²**¹ *Российский государственный университет им. А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство), г. Москва, РФ*² *Российский университет дружбы народов им. Патриса Лумумбы, г. Москва, РФ*³ *Медицинский университет имени академика Б.В. Петровского, г. Москва, РФ
kovalchukova-ov@rguk.ru*

Строение и свойства азо-, гидразо-производных определяется не только исходными веществами, но и методом. Большое влияние на свойства, получаемых продуктов оказывает гетероциклическая составляющая. Пятичленное тиазолидиновое кольцо, содержащее атомы азота и серы, является важным фармакофором и обладает широким спектром других видов активности: оптическим, электрическим и др. [1].

В работе показано, что в зависимости от условий синтеза (конденсация 9,10-фенантренина с гидразинами (соединения ряда 1) или реакция азосочетания 2-цианометилентиазолидин-4-она с ароматическими и гетероциклическими аминами (соединения ряда 2) выделяются конечные продукты в гидразонной или азо-формах, которые можно различить по изменениям в электронных спектрах поглощения водно-этанольных растворов при переходе от нейтральных к анионным средам. Согласно РСА, стабилизация структуры 1 происходит за счет образования прочной внутримолекулярной водородной связи. В кристалле соединения 2 реализуется сложная система водородных связей с участием кристаллизационной молекулы воды и межмолекулярных контактов.

Органические лиганды, выделенные в гидразонной форме, характеризуются значительным bathochromic сдвигом длинноволновых полос поглощения в электронных спектрах в процессе ионизации или комплексообразования с катионами d-металлов. В то же время в случае соединений ряда 2 смещение длинноволновых полос при переходе к щелочным растворам или при добавлении растворов неорганических солей d-металлов практически не наблюдается.

Из водно-этанольных нейтральных растворов для лигандов группы 1 выделен ряд комплексных соединений, которые изучены совокупностью структурных и спектральных методов анализа. Показано, что все соединения имеют одинаковый состав ML_2 , шестикординированные катионы металлов находятся в слабо искаженном октаэдрическом окружении и координируют лиганды через два атома азота ионизированных гидразо-групп, два атома азота гетероциклических фрагментов органических анионов и двух атомов кислорода фенантренового фрагмента лигандов.

Обсуждаются особенности комплексообразования в растворах и устойчивость комплексных соединений. Показано, что органические лиганды и комплексные соединения на их основе демонстрируют хорошие колористические свойства по отношению к шерстяным и полиамидным тканям и способны перманентно окрашивать натуральные волосы как в условиях тестового крашения, так и при введении в красящие композиции и имеют низкие токсичные свойства.

1. Nazim M., Ameen S., Shaheer A.M., Khaja N.M., Hyung-Shik S. Tuning electronic structures of thiazolo[5,4-d]thiazole-based hole-transporting materials for efficient perovskite solar cells // Solar Energy Materials and Solar Cells, 2018, V. 180, P. 334-342.

ПОЛИМОРФНЫЕ МОДИФИКАЦИИ БИМЕТАЛИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА КАДМИЯ СОСТАВА $[\text{Cd}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO})[\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$.

Т.В. Панасина, Ю.Р. Гиниятуллина, Т.Г. Черкасова

Кузбасский государственный технический университет им. Т.Ф. Горбачева,

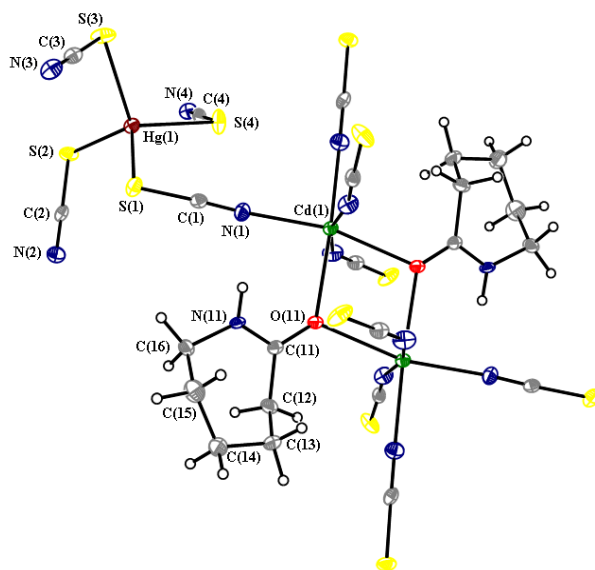
г. Кемерово, Россия

ptatjna@rambler.ru

Координационные соединения, содержащие ион $[\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2-}$, интересны возможностью получения биметаллических разнолигандных комплексов, перспективных для создания функциональных материалов. Нами представлены результаты синтеза новых соединений из 0,1М водных растворов $\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ и ϵ -капролактама.

Полученные соединения представляют собой вещества белого цвета, кристаллизующиеся в форме призм (1) и иголок (2). Согласно данным рентгеноструктурного анализа, получены две полиморфные модификации биметаллического комплекса состава $[\text{Cd}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO})[\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$.

Октаэдрическое окружение атомов $\text{Cd}(\text{II})$ образовано четырьмя атомами азота SCN-групп и двумя атомами кислорода двух молекул ϵ -капролактама (см.рисунок). Тетраэдрическое окружение атомов Hg образовано четырьмя атомами серы роданид-ионов, служащих мостиками между атомами $\text{Hg}(\text{II})$ и $\text{Cd}(\text{II})$, формируя при этом слоистую (1) и каркасную (2) структуры.



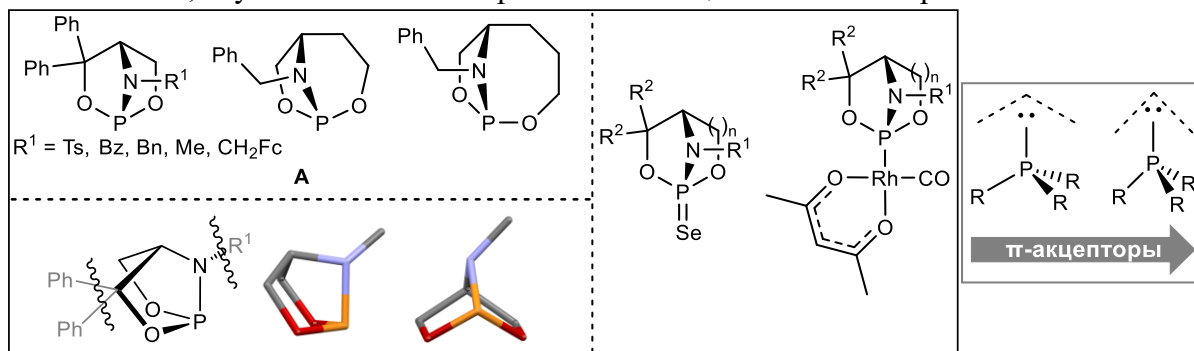
Строение и нумерация атомов в комплексном соединении 2

Авторы выражают глубокую благодарность Первухиной Н.В. и Куратьевой Н.В. за оказание помощи в проведении рентгеноструктурных исследований.

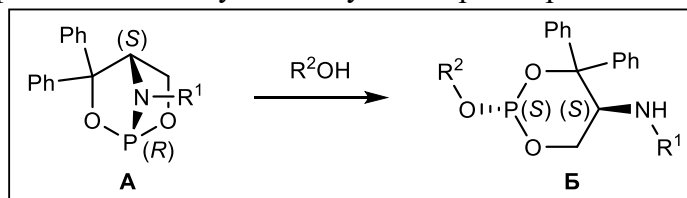
СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ И КООРДИНАЦИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ
БИЦИКЛОАМИДОФОСФИТНЫХ ПРОТОТОЛИГАНДОВИ.В. Чучелкин¹, Е.И. Сухова¹, А.С. Ширяев²¹Рязанский государственный университет имени С. А. Есенина, г. Рязань, Российская Федерация²Рязанский государственный медицинский университет имени академика И.П. Павлова, г. Рязань, Российская Федерация
chuchelkin1989@gmail.com

Разработка удобных методов синтеза хиральных фосфорсодержащих лигандов является актуальной проблемой, поскольку эти соединения играют ключевую роль в асимметрическом металлокомплексном катализе, создавая асимметричное окружение и обеспечивая тем самым преимущественное распознавание одного из энантиотопных элементов (атома, заместителя или стороны молекулы) в структуре субстрата.

Получена группа бициклоамидофосфитов **A**, структурные и электронные параметры которых были изучены методами РСА, спектроскопии ЯМР и ИК их комплексов Rh(acac)(A)Cl и селенидных производных, а также с привлечением DFT-расчетов (Рис. 1). Показано, что лиганды **A** характеризуются аномально высокой π -акцепторной способностью, обусловленной их напряжёнными бициклическими каркасами.

Рис. 1. Структурные и электронные параметры бициклоамидофосфитов **A**.

При взаимодействии бициклоамидофосфитов **A** со спиртами диастереоспецифично образуются *P*-хиральные диоксафосфинаны **Б** (Рис. 2). При этом сами соединения **A** являются стереоиндивидуальными, поскольку структура их фосфабициклического каркаса однозначно обуславливает конфигурацию асимметрического атома фосфора. Таким образом, данный процесс является удобным подходом к получению энантиочистых *P**,*N*-бидентатных фосфитов как потенциальных асимметрических индукторов. Сами бициклоамидофосфиты **A** в этом случае выступают в роли протолигандов.

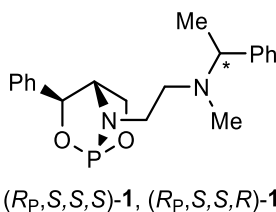
Рис. 2. Образование *P*-хиральных диоксафосфинанов **Б**.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 26-13-00295, <https://rscf.ru/>.

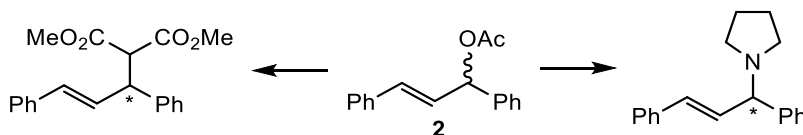
P*^{*},*N*-БИДЕНТАТНЫЕ БИЦИКЛОАМИДОФОСФИТНЫЕ ХИРАЛЬНЫЕ ЛИГАНДЫ**В.К. Гаврилов, М.И. Чернушкин, Ф.В. Честных****Рязанский государственный университет имени С. А. Есенина, г. Рязань, Российская Федерация
rsu.chem@gmail.com*

Амидофосфиты представляют собой "привилегированные" хиральные лиганды фосфитного типа, характеризующиеся модульным строением, доступностью и высокой эффективностью в широком спектре каталитических процессов. Бициклические амидофосфиты составляют относительно немногочисленную, но достаточно перспективную группу индукторов хиральности, нашедших успешное применение в асимметрических реакциях Rh-катализируемого сопряженного присоединения и гидрирования, а также Pd-катализируемого аллилирования. Весьма существенно, что включение атома фосфора в напряженный бициклический каркас приводит к заметному уменьшению σ -донорных и увеличению π -акцепторных свойств амидофосфита по сравнению с моноциклическими аналогами.

Синтезированы неизвестные ранее диастереомерные бициклоамидофосфиты (*R_P*,*S*,*S*,*S*)-**1** и (*R_P*,*S*,*S*,*R*)-**1**, располагающие периферийной аминогруппой (Рис. 1). Их состав и строение подтверждены данными ЯМР-спектроскопии и элементным анализом.

Рис. 1. Общая формула новых *P*^{*},*N*-бидентатных бициклоамидофосфитов.

В асимметрическом аллильном алкилировании (*E*)-1,3-дифенилаллилацетата (**2**) диметилмалонатом и в аминировании этого субстрата пирролидином (Рис. 2) палладиевые катализаторы на основе этих лигандов продемонстрировали высокую активность (конверсия до 100%); значение энантиоселективности достигало 47% *ee*.

Рис. 2. Энантиоселективное аллилирование с участием субстрата **2**.

Взаимодействие лиганда (*R_P*,*S*,*S*,*S*)-**1** с [Pd(DPA)(COD)]BF₄ (DPA и COD – 1,3-дифенилаллильный и 1,5-циклооктадиеновый лиганды, соответственно) при мольных отношениях L : Pd = 1 и 2 приводит к сложной смеси комплексов. Предполагается, что в процессах аллильного замещения имеет место формирование коктейля комплексных частиц, обладающих различной каталитической активностью и энантиоселективностью.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 26-13-00295, <https://rscf.ru/>.

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ Zn (II) С ГЛУТАРОВОЙ КИСЛОТОЙ И ВИТАМИНОМ В₃

А.С. Газиева, З.А. Сманова

Национальный Университет Узбекистана имени Мирзо Улугбека, г.Ташкент,
Узбекистан

aziza_analitik@mail.ru

В последние годы возрос интерес к созданию комплексных соединений с металлами, так как одним из факторов, осложняющих течение гнойной инфекции, является нарушение баланса микроэлементов. [1] Нередко комплексные соединения металлов с лекарственными препаратами обладают не только большей биологической активностью по сравнению с исходными лигандами, но имеют и более широкий спектр действия. Цинк как микроэлемент в организме оказывает благоприятное влияние на липидные, углеводные обмены и необходим для нормальной секреции инсулина. [2] Поэтому изучение биологической активности новых комплексных соединений с металлами является актуальной задачей в связи с возможным их практическим использованием и может служить теоретической основой для целенаправленного синтеза соединений с заданными свойствами. На основании вышеизложенного проведен целенаправленный синтез и изучение физико-химических свойств смешаннолигандных координационных соединений Zn (II) с биолигандами – глутаровой кислотой, витамином В₃ и его изомером.

При выполнении настоящего исследования применялись азотнокислая соль цинка и едкий натр марки «ч.д.а». Лиганды – глутаровая кислота, никотиновая и изоникотиновая кислоты марки «фармакопейный». Анализ выделенного соединения на содержание металла проводили комплексонометрически. Температуру плавления полученных комплексов определяли на приборе ТУ-25. Для установления чистоты и индивидуальности полученных комплексов снимали рентгенограммы на установке ДРОН-2,0 с медным антикатодом. ИК-спектры снимали на ИК-Фурье-спектрофотометре «PERKIN-ELMER» в диапазоне 400–4000 см⁻¹. Термическое исследование проводили на дериватографе системы F. Paulik, J. Paulik, L. Erdey фирмы «МОМ» (Венгрия).

Синтез [Zn(ГЛК-Н)(НК-Н)] и [Zn(ГЛК-Н)(ИНК-Н)]·H₂O. 0,006 моля NaOH и 0,006 моля НК и ИНК растворили в 5 мл воды. К раствору натриевой соли НК и ИНК добавили раствор 0,006 моля NaOH и 0,006 моля ГЛК в 5 мл воды. При прибавлении к раствору лигандов 0,006 моля водного раствора Zn(NO₃)₂ выпадал осадок, который перемешивали на магнитной мешалке в течении 2 суток. Осадок отфильтровали, несколько раз промывали водой и эфиром. После, изучено некоторые физико-химические свойства, константа устойчивости комплексных соединений.

Методами ИК-спектроскопии и дериватографии установлено, что лиганды глутаровая, никотиновая и изоникотиновая кислота координируются к Zn (II) бидентантно в депротонированной форме через атом кислорода карбоксильной группы.

1. Frei A. Metal complexes as a promising source for new antibiotics // Chem. Sci. 2020. T. 11, № 10. С. 2627–2639. DOI: 10.1039/C9SC06460E.
2. Yadav A., Yadav S., Kamboj A., Phogat B., Poonia K. Bioactivity profile of Schiff Base complexes of copper, cobalt, zinc, and nickel: A five-year review // Inorg. Chem. Commun. 2025. T. 181. С. 115151. DOI: 10.1016/j.inoche.2025.115151.

**SPECTRAL AND EXTRACTION-PHOTOMETRIC STUDY OF Ni(II) COMPLEXES
WITH MONOALLYL ETHER LIGANDS**

A.Z. Zalov¹, H.I. İbrahimov², N.A. Novruzova¹, G.M. Talybov², U.B. Abasgulyeva¹.

^a*Azerbaijan State Pedagogical University, Baku, Azerbaijan*

^b*Azerbaijan Technical University, Baku, Azerbaijan*

zalov1966@mail.ru

Many chelating reagents from various classes and compounds containing donor N, O or S atoms, such as dioximes, oxazo compounds and thiocarboxylic acids, are suitable for the photometric determination of nickel. The coordination number (CN) of nickel in its complexes usually varies from 4 to 6. The most common are octahedral (CN = 6) and tetrahedral or planar square (CN = 4). The most common oxidation state of Ni(II), and its complexes can have different geometries depending on the ligands and other factors. In the presented work, monoallyl ethers of α -glycols (HL, L) were chosen as ligands.

The aim of this work is to develop a synthesis method in the Ni(II)–L system (L = 1-Phenyl-2-[(prop-2-en-1-yl)oxy]ethan-1-ol (PPE, HL¹); 1-Phenyl-2-[(prop-2-en-1-yl)oxy]propan-2-ol (PPP, HL²)), to establish optimal conditions for complex formation.

1-Phenyl-2-[(prop-2-en-1-yl)oxy]ethan-1-ol (L¹). Yield 1.21 g (68.1%), bp. 94–96°C (1 mm Hg). IR spectrum, ν , cm⁻¹: 3603, 3080, 3010, 1640, 1480, 1330, 1270, 1100, 985, 840, 770, 700. ¹H NMR spectrum, δ , ppm: 7.15–7.55 m (5H, Ph), 5.84 d.d.d (1H, OCH=, J =17.21, 9.15, 5.34 Hz), 5.32 d.d.d (1H, H₂C=, J =17.21, 1.57, 1.61 Hz), 5.12 d.d.d (1H, H₂C=, J =9.15, 1.57, 1.23 Hz), 4.84 d.d (1H, CHO, J =14.2 Hz), 4.62 d.d. (1H, OCH₂, J =12.15, 5.34 Hz), 4.16 d.d.d (1H, OCH₂, J =12.15, 1.61, 1.23 Hz), 3.96 d.d. (1H, CH₂O, J =14.2, 7.2 Hz), 3.76 d.d. (1H, CH₂O, J =14.2, 7.2 Hz), 3.45 br.s. (1H, OH). ¹³C NMR spectrum, δ , ppm: 134.63 (–HC=), 131.93 (CH_{arom}), 126.94 (2CH_{arom}), 126.87 (2CH_{arom}), 124.01 (CH_{arom}), 117.64 (H₂C=), 94.22 (COH), 72.30 (=C–CH₂O). Found, %: C 74.15, N 7.93. C₁₁H₁₄O₂. Calculated, %: C 74.13, H 7.92.

1-Phenyl-2-[(prop-2-en-1-yl)oxy]propan-2-ol (L²). Yield 1.19 g (62.5%), bp. 101–102°C (2 mm Hg). IR spectrum, ν , cm⁻¹: 3598, 3085, 3065, 3030, 1600, 1490, 1100, 985, 770, 700. ¹H NMR spectrum, δ , ppm: 7.25–7.75 m (5H, Ph), 5.84 d.d.d (1H, OCH=, J =17.21, 9.15, 5.34 Hz), 5.31 d.d.d (1H, H₂C=, J =17.21, 1.57, 1.61 Hz), 5.16 d.d.d (1H, H₂C=, J =9.15, 1.57, 1.23 Hz), 4.62 d.d (1H, OCH₂, J =12.15, 5.34 Hz), 4.17 d.d.d (1H, OCH₂, J =12.15, 1.61, 1.23 Hz), 3.94 d (1H, CH₂O, J =14.2 Hz), 3.75 d (1H, CH₂O, J =14.2 Hz), 1.02 s (3H, CH₃), 3.46 br.s. (1H, OH). ¹³C NMR spectrum, δ , ppm: 134.63 (–HC=), 129.93 (CH_{arom}), 126.94 (2CH_{arom}), 126.81 (2CH_{arom}), 126.02 (CH_{arom}), 117.67 (H₂C=), 93.28 (COH), 72.32 (=C–CH₂O), 16.2 (Me). Found, %: C 74.95; H 8.41. C₁₂H₁₆O₂. Calculated, %: C 74.97; H 8.39.

General procedure for measuring light absorption. Nickel solution (0.1–1.0 mL), 0.01 M solution of HL¹⁻³ (2.5 mL) and 0.1 M HCl (2.8 mL) were added to test tubes. The volume of the organic phase was adjusted to 5 mL with CH₃Cl, the total volume was adjusted to 25 mL with distilled water. After 5–10 min, the extract was separated and the light absorption was measured at 490 nm (l = 0.5 cm) in KFK-2.

General procedure for the synthesis of complexes [Ni(II)-PPE] (1) and [Ni(II)-PPP] (2). The Ni(II) complexes were obtained by the exchange reaction between nickel(II) salt and L¹⁻³. For this purpose, a prepared solution of the ligand in ethanol was added to 10 mL of ethanolic solution of the Ni(NO₃)₂·6H₂O salt (0.129 g, 0.444 mmol). The solution was stirred

at 80°C for 55 min. Dark orange crystals began to precipitate after 1 day. The crystals were filtered off, washed with ethanol and dried in a desiccator under vacuum to constant weight.

Ni(II)L₂ (1). Yield 0.036 g (89.5%). IR spectrum, ν , cm^{-1} : 472 (Ni–O), 729 (CH_{Ar}), 1055 (C–O), 1099 (C–C_{Alk}), 1100 (–C–O–C–), 1493 (C–H), 1494 (C_6H_5), 1573 (C–C_{Ar}), 1612 (C=C_{Ar}), 3350 (OH). UV spectrum (CHCl_3), λ_{max} , nm: 472. Found, %: Ni 13.87; C 59.67; H 4.94. $\text{Ni}(\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2$. Calculated, %: Ni 13.37; C 59.86; H 4.08.

Ni(II)L₂ (2). Yield 0.049 g (85.8%). IR spectrum, ν , cm^{-1} : 480 (Ni–O), 731 (CH_{Ar}), 1061 (C–O), 1010 (C–C_{Alk}), 1110 (O–C), 1350 (C–CH₃), 1489 (C–H), 1490 (C_6H_5), 1573 (C–C_{Ar}), 1612 (C=C_{Ar}), 3346 (OH). UV spectrum (CHCl_3), λ_{max} , nm: 465. Found, %: Ni 12.94; C 60.69; H 6.59. $\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2$. Calculated, %: Ni 12.35; C 60.77; H 6.67.

The optimal acidity range for the complexes Ni(II)-PPE (**1**) and Ni(II)-PPP (**2**) is at pH_{opt} 2.1–4.5 (pH_{form} 0.3–6.5) and pH_{opt} 2.3–4.8 (pH_{form} 0.4–6.7), respectively.

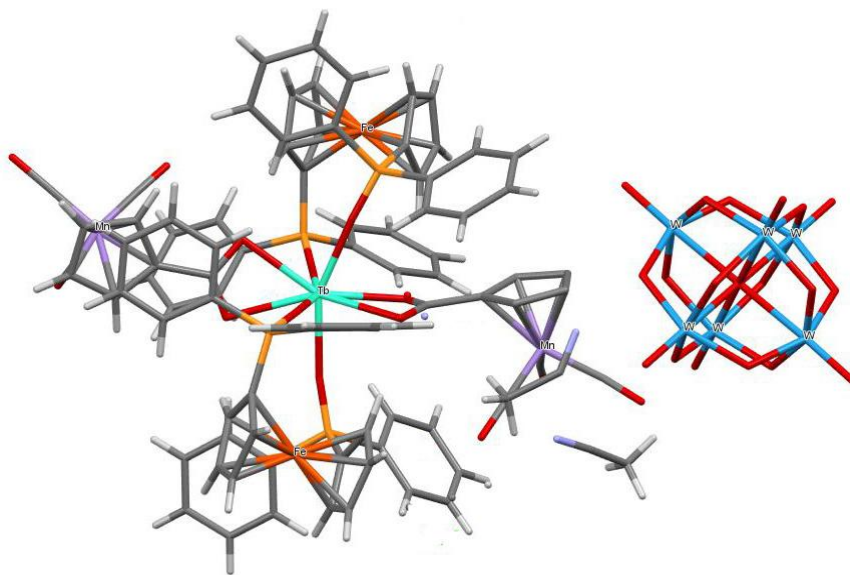
Single-step extraction of Ni(II) with chloroform resulted in recovery rates of 98.5 % and 98.8% **1** and **2**, respectively. Nickel complexes **1** and **2** have absorption maxima at 472 nm and 465, respectively. The molar absorption coefficients are $\varepsilon_{472} = 1.29 \times 10^4$ for **1** ($\varepsilon_{465} = 1.21 \times 10^4$ for **2**). Compliance with the fundamental law of light absorption is achieved within the concentration range $c_{\text{Ni(II)}} = 0.18\text{--}20 \text{ }\mu\text{g/mL}$. The calibration equations are calculated as: $y = 0.275x + 0.019$ (for **1**) and $y = 0.279x + 0.031$ (for **2**). The coordinating ion in the formation of the complexes is Ni^{2+} . Calculations showed that the NiL_2 complexes in the organic phase do not polymerize and are in the monomeric form. The degree of aggregation (γ) for **1** is 1.05 (for **2** $\gamma = 1.02$). The stoichiometry ($\text{Ni}^{2+}:\text{L}^{1-3} = 1:2$) of the studied complexes was determined by the direct reaction method and confirmed by the equilibrium shift and relative yield methods. The developed extraction-photometric method was applied to determine the nickel content in water.

НОВЫЕ ГЕТЕРОТЕТРАМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КОМПЛЕКСЫ: СИСТЕМЫ 3D-3D'-4F-5P И 3D-3D'-4F-5D

П.С. Коротеев, А.Б. Илюхин, С.С. Шаповалов

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия
pskoroteev@list.ru

Получение гетерометаллических комплексов является важной задачей координационной химии, так как они представляют собой принципиально новые соединения с уникальным набором свойств, сочетающих характеристики разных металлов. В то время как известно много 3d-4f-гетерометаллических комплексов, содержащих два различных металла, гетеротриметаллические, и, тем более, гетеротетраметаллические соединения являются гораздо более редким случаем. Недавно нами была получена серия 3d-3d'-4f-гетерометаллических комплексов на основе металлоорганических лигандов $[\text{Ln}(\text{CymCO}_2)_2(\text{DppfO}_2)_2]\text{NO}_3 \cdot \text{Solv}$ ($\text{Cym} = (\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_3$; $\text{DppfO}_2 = \text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2)_2$; Solv – гостевые молекулы растворителя; $\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Yb}$) [1]. При реакции $[\text{Tb}(\text{CymCO}_2)_2(\text{DppfO}_2)_2]\text{NO}_3$ с солью $\text{NMe}_4[\text{W}(\text{CO})_6\text{SnCl}_3]$ в органической среде в присутствии воздуха выделены и охарактеризованы РСА два тетраметаллических комплекса $[\text{Tb}(\text{CymCO}_2)_{1.6}(\text{DppfO}_2)_2(\text{NO}_3)_{0.4}]_2[\text{W}_6\text{O}_{19}] \cdot 0.5\text{THF} \cdot 0.3\text{CHCl}_3 \cdot 2\text{MeCN}$ (I) $[\text{Tb}(\text{CymCO}_2)_{1.4}(\text{DppfO}_2)_2(\text{NO}_3)_{0.6}]_2[\text{SnCl}_6] \cdot 1.36\text{CHCl}_3 \cdot 0.4\text{EtOH} \cdot 0.84\text{H}_2\text{O}$ (II). В структуре комплекса I комбинированы 3d-3d'-4f-гетерометаллические катионы и полиоксовольфраматные анионы $[\text{W}_6\text{O}_{19}]^{2-}$, относящиеся к типу анионов Линдквиста, образовавшиеся вследствие окисления карбонильного комплекса W (см. рисунок).



Структура комплекса I.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ИОНХ РАН. Исследования проводились с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

1. Koroteev P.S., Ilyukhin A.B., Babeshkin K.A., Gavrikov A.V., Efimov N.N. Heterotrimetallic 3d-3d'-4f Complexes Based on Cymantrenecarboxylate and Ferrocene Phosphine Oxide Ligands: Synthesis, Structure, and Magnetic Properties // Russ. J. Coord. Chem. 2025., T. 51., № 8., С. 710–717.

СИНТЕЗ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ $\text{MeSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ИЗ ПРОДУКТОВ ИСПОЛЬЗУЮЩЕГО ФТОРОПЛАСТ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА И КВАРЦЕВОГО МАТЕРИАЛА СТенок РЕАКТОРА

В.Г. Курявый, И.А. Ткаченко, Д.Х. Шлык

Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток, Россия

kvg@ich.dvo.ru

В неравновесной плазме, образующейся между кобальтовыми проволочными электродами, при приложении между ними высоковольтного синусоидального напряжения, после размещения в плазму фторопласта, получен материал, содержащий наночастицы CoF_2 , ПТФЭ (рис. 1а) и газообразные продукты. Процесс проводился в закрытом реакторе, с кварцевыми стенками, на воздухе, при влажности воздуха 82%.

После выдерживания полученных веществ в закрытом реакторе, в течение 2 суток, образовывался материал, содержащий $\text{CoSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с примесью ПТФЭ (рис. 1б).

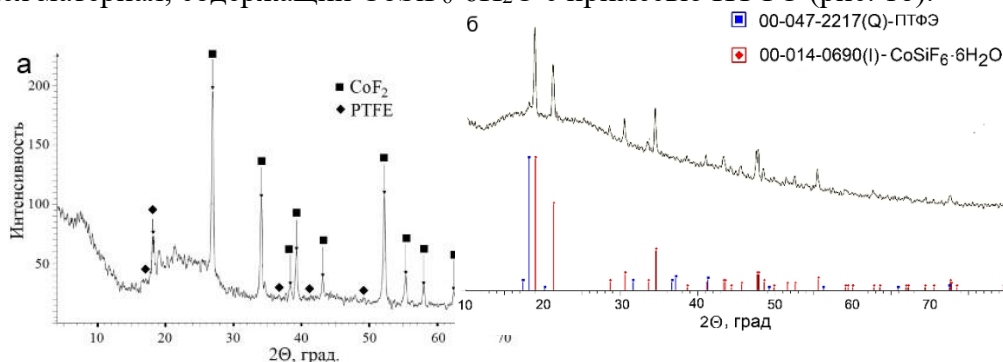
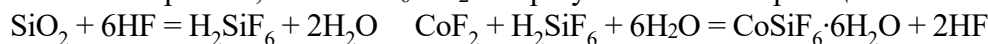


Рис. 1. РФА образцов, извлеченных из реактора сразу после проведения реакции (а) и после двух суток (б)

Наиболее вероятно, что $\text{CoSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ образуется согласно реакциям:



При этом надо полагать, что в продуктах, полученных при плазмохимическом синтезе, содержатся F и H_2O . При использовании Ni электродов проведён синтез $\text{NiSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Изучалась температурная зависимость намагниченности ($M(T)$) $\text{CoSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ /ПТФЭ. На $M(T)$ присутствуют особенности, отвечающие известному для $\text{CoSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ фазовому переходу 1-го рода. Обнаружена особенность $M(T)$ при 8.4К, проявляющаяся только при наличии внешнего магнитного поля при охлаждении – рисунок 2.

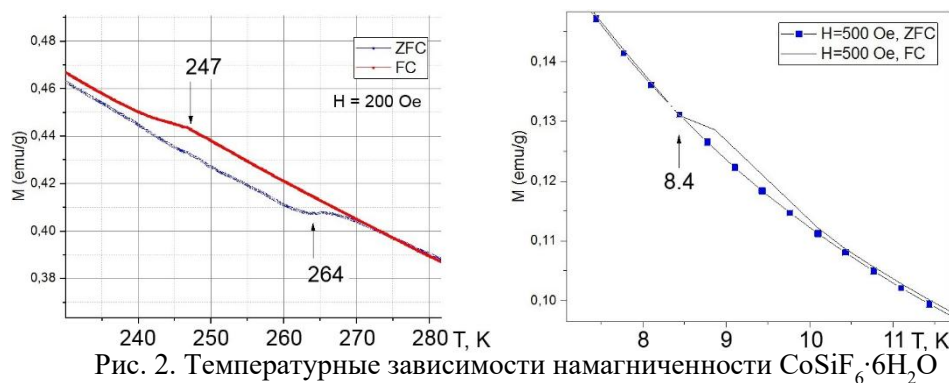


Рис. 2. Температурные зависимости намагниченности $\text{CoSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Работа выполнена в рамках гос. задания ИХ ДВО РАН, тема № 0205-2022-0003.

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ БИЦИКЛОАМИДОФОСФИТОВ С Rh(I), Pt(II), Pt(0) и Pd(II)

Е.С. Рудь¹, Р.А. Халыков², Д.А. Федоров³

¹Рязанский государственный университет имени С. А. Есенина, г. Рязань, Российская Федерация

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

³Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет), г. Москва, Российская Федерация
r.kate28098@gmail.com

С участием бициклоамидофосфитных лигандов **L** получены комплексы состава $Pt(L)_2Cl_2$, $Pt(L)_4$, $[Pd(DPA)(L)_2]BF_4$ и $Rh(L)(CO)Cl$ (Рис. 1). Их строение подтверждено ЯМР-спектроскопией, масс-спектрометрией высокого разрешения и рентгеноструктурным анализом.

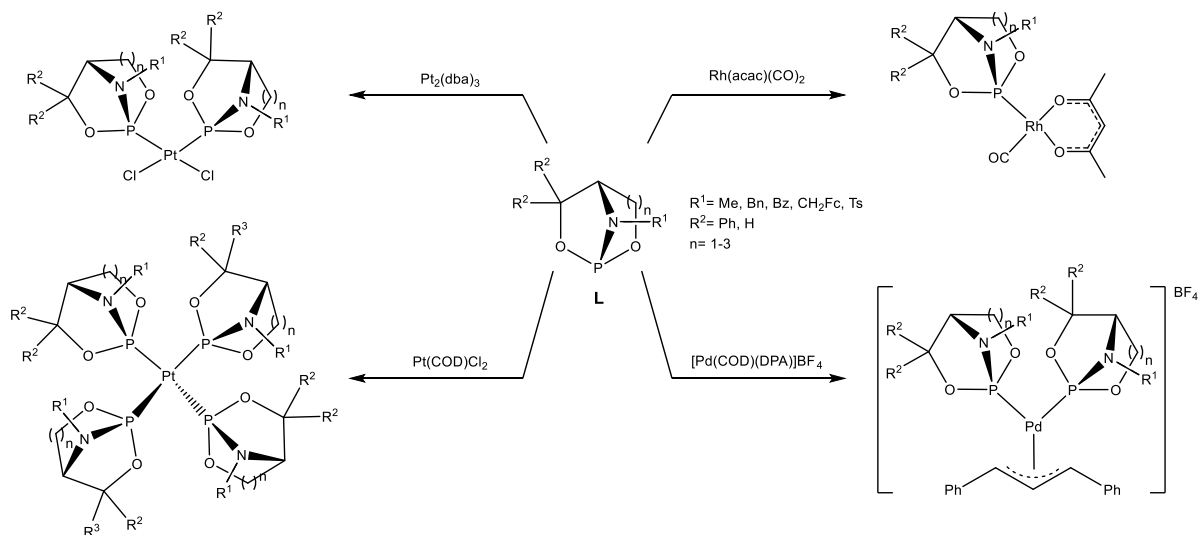


Рис. 1. Комплексообразование лигандов **L** с Pt(II), Pt(0), Pd(II) и Rh(I).

На примере комплексов $Pt(L)_2Cl_2$ показано, что координированные бициклоамидофосфиты могут подвергаться автокаталитическому гидролизу. На первой стадии формируются смешаннолигандные частицы состава $Pt(L)(LOH)Cl$, дальнейший гидролиз приводит к образованию сложных смесей комплексов (Рис. 2).

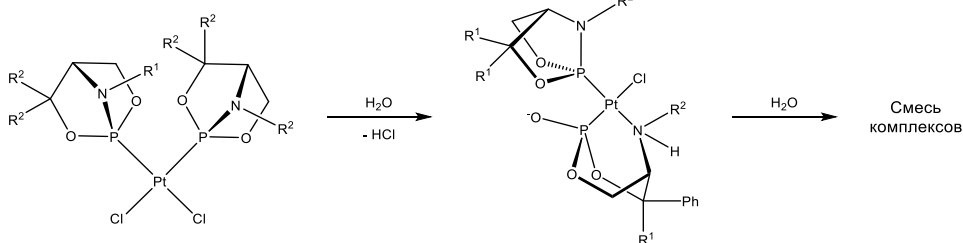


Рис. 2. Двухстадийный гидролиз комплексов $Pt(L)_2Cl_2$.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 26-13-00295, <https://rscf.ru/>.

STIMULI-RESPONSIVE СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ ИРИДИЯ(III), НЕСУЩИХ БИПИРИДИНОВЫЕ ЛИГАНДЫ С ДИФЕНИЛФОСФОРИЛЬНЫМИ ГРУППАМИ

Е.О. Абрамова^{1,2}, А.В. Падерина¹, Е.В. Грачёва^{1,2}

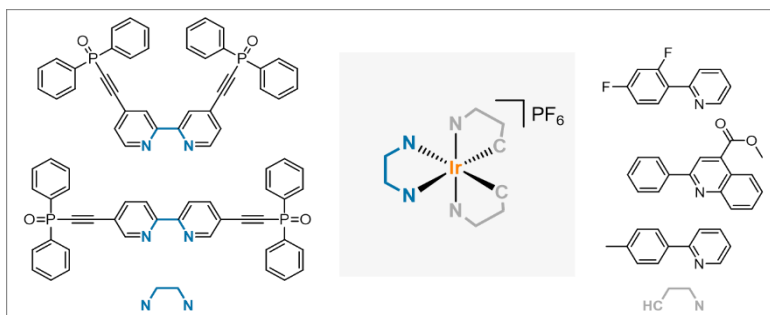
¹Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии, г. Санкт-Петербург, Россия

²Филиал НИЦ «Курчатовский Институт» – ПИЯФ – ИХС, г. Санкт-Петербург, Россия

evgeniya.abramova@spbu.ru

Интерес к фосфоресцентным комплексам иридия(III) обусловлен широкими возможностями их применения. В частности, чувствительность фотофизических свойств комплекса к его ближайшему окружению позволяет получать на их основе люминесцентные материалы, реагирующие на внешние воздействия (перетирание, пары растворителей или электрический заряд) [1]. Одной из стратегий для создания таких комплексов является дизайн лигандов, склонных к нековалентным взаимодействиям, например, с помощью введения дифенилфосфорильной группы ($\text{Ph}_2\text{P}=\text{O}$). Ранее было показано, что данная функциональная группа способна к образованию водородных и галогеновых связей [2, 3].

Нами были разработаны лиганды на основе 2,2'-бипиридина, в различных положениях несущие $\text{Ph}_2\text{P}=\text{O}$ группы, с целью их дальнейшего использования для синтеза бисциклометаллированных комплексов иридия(III) (см. рисунок). В настоящей работе были изучены оптические и люминесцентные характеристики полученных соединений, а также их изменение при воздействии паров различных растворителей.



Комплексы Ir(III), синтезированные в данной работе.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 25-23-01003 с использованием оборудования ресурсных центров Научного парка СПбГУ «Магнитно-резонансные методы исследования», «Методы анализа состава вещества», «Рентгенодифракционные методы исследования» и «Криогенный отдел» (синтез лигандов и комплексов, фотофизические исследования) и проведена в рамках государственного задания на проведение научных исследований № 1024030700034-2-1.4.3 (синтез органических и комплексных соединений предшественников).

1. Sun, H., Liu, S., Lin, W. et al. Smart responsive phosphorescent materials for data recording and security protection // Nat. Commun. 2014, Vol. 5, № 3601, P. 2–10.

2. Luginin M. et al. Cyclometalated Au(III) complexes with alkynylphosphine oxide ligands: synthesis and photophysical properties // Dalt. Trans. 2025, Vol. 54, № 7, P. 2950–2963.

3. Snetkov D. et al. Bis-alkynylphosphine Oxide Pt(II) Complexes: Aggregation-Induced Phosphorescence Enhancement and Mechanochromic Luminescence Properties // Inorg. Chem. 2025, Vol. 64, № 17, P. 8565–8577.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ БЕРБЕРИНА И РУТИНА С ИОНАМИ СЕРЕБРА (I) И МАГНИЯ (II)

**Н.А. Козырев¹, Р.А. Кушнир², Е.А. Гладун³, М.А. Улановская¹, Т.Р. Усачева²,
И.М. Ле-Дейген¹, Н.Н. Куранова², Н.Л. Клячко¹**

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия

²Ивановский государственный химико-технологический университет,
факультет неорганической химии и технологии, Иваново, Россия

³Московская государственная академия ветеринарной медицины и биотехнологии —
МВА имени К. И. Скрябина, факультет зоотехнологий и агробизнеса, Москва, Россия
kozyrevna@my.msu.ru

Берберин – изохинолиновый алкалоид, выделяемый из китайского лекарственного растения *Coptis chinensis* и других растений рода *Berberis*. Он является перспективным лекарственным препаратом для лечения различных онкологических заболеваний, сердечно-сосудистых расстройств и проблем нарушения обмена веществ [1].

Рутин является флавоноидом, который представляет собой гликозид кверцетина и относится к витаминам группы Р. Он активно используется в медицине за счет своей противодиабетической, противоопухолевой, противовоспалительной и антиоксидантной активности [2]. Перспективным представляется получение комплексов берберина и рутина с различными ионами металлов, которые также имеют биологическую активность, для комплексной комбинированной терапии хронических ран [3].

В настоящей работе изучены взаимодействия берберина и рутина с нитратом серебра и ацетатом магния. Термодинамические параметры реакций комплексообразования берберина с ионами серебра и магния в этаноле и реакций комплексообразования рутина с ионами серебра и магния в метаноле были определены методами изотермической калориметрии титрования и спектрофотометрического титрования в УФ-видимой области.

Механизмы комплексообразования исследованы методом ИК-спектроскопии Фурье. Показано, что связывание ионов металлов с берберинем реализуется через диоксолановый фрагмент, тогда как взаимодействие с рутином протекает через катехольный фрагмент.

Полученные данные открывают новые перспективы создания комбинированных антибактериальных препаратов на основе сырья растительного происхождения.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ 25-45-02002.

1. Och A, Podgórski R, Nowak R. Biological Activity of Berberine—A Summary Update // *Toxins*. 2020. Vol. 12. P. 713.

2. Биджиева А.Э., Чиряпкин А.С., Обзор биологической активности рутина: противодиабетическая, антиоксидантная, противовоспалительная и противоопухолевая // *Бюллетень науки и практики*. 2023. №8.

3. Baidoo I., Sarbadhikary P., Abrahamse H., George B. P. Metal-based nanoplateforms for enhancing the biomedical applications of berberine: current progress and future directions // *Nanomedicine*. 2025. Vol 20. P. 851-868.

КОМПЛЕКСЫ ЛАНТАНА С N,N,N'- и N,N,N,O- ДОНОРНЫМИ ЛИГАНДАМИ НА ОСНОВЕ ПИРАЗИНА: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА

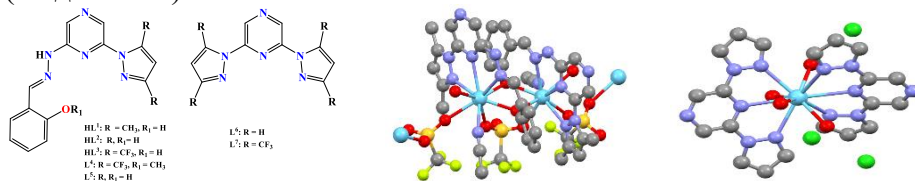
М.Д. Нафиков^{1,2}, Ю.С. Спиридонова³, М.И. Рахманова², А.Л. Гуцин^{1,2},
К.А. Виноградова^{1,2}

¹Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

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

³Институт органической и физической химии им. А. Е. Арбузова РАН, Казань, Россия
m.nafikov@g.nsu.ru

В современном мире для создания синих светодиодов используют триплетные эмиттеры на основе комплексов Ir(III). Такие светодиоды, помимо дороговизны, имеют низкий срок службы. Более дешевые и эффективные триплетные эмиттеры могут быть изготовлены на основе комплексов других «тяжелых атомов», например, лантана [1]. Целью данной работы является синтез комплексов лантана(III) на основе соединений HL¹-HL³ и L⁴-L⁷ (см. рисунок, *слева*), изучение их строения и фотолюминесцентных (ФЛ) свойств. Органические лиганды были синтезированы из коммерчески доступных исходных реагентов. Соединения HL¹, HL², L⁵ получены в четыре стадии из 2,6-дихлорпиразина путем двух реакций S_NAr с гидразином (стадии 1 и 3) и конденсации с β-дикетоном и ароматическим альдегидом (стадии 2 и 4), для HL³, L⁴ между стадиями 2 и 3 дополнительно проводилась реакция дегидратации. L⁶ получен в одну стадию по реакции S_NAr 2,6-дихлорпиразина с соответствующим пиразолом. L⁷ получен в 6 стадий путем двух реакций S_NAr с гидразином (стадия 1 и 4), конденсации с β-дикетоном (стадия 2 и 5) и дегидратации (стадия 3 и 6).



По реакциям солей LaA₃·xH₂O (A = CF₃SO₃, CH₃SO₃, OTs, Cl) и соединений HL¹-HL³, L⁴-L⁷, в стехиометрии 1:1 или 1:2 были получены комплексы состава [La₂(CF₃SO₃)₄(L¹)₂(MeCN)](MeCN)₂(H₂O) (**I**), La₃(CF₃SO₃)₇(L¹)₂(H₂O)₆ (**II**), La₃(CF₃SO₃)₇(L²)₂(MeCN)₂(H₂O)₃ (**III**), LaL⁶(OTs)₃(H₂O)₂ (**IV**), [La(L⁶)₂(H₂O)₄]Cl₃ (**V**). По данным рентгеноструктурного анализа, в комплексе **II** соединение HL² координируется тетрадентатно, координационный полиэдр атомов лантана – трёхшапочная тригональная призма (см. рисунок, *в центре*). Состав и строение комплексов подтверждается другими физико-химическими методами, также подтверждена их фазовая чистота. В спектрах поглощения **I** и **II** наблюдается плечо при 420 нм, которое можно отнести к переходу с переносом заряда. В спектрах ФЛ в твердом состоянии HL¹ и HL² наблюдается две полосы флуоресценции, т.к. в возбужденном состоянии лиганд существует в кето- и фенольной формах. В спектрах ФЛ комплексов в твердом состоянии **I** и **III** в твердом состоянии наблюдается одна полоса флуоресценции, т.к. лиганд в комплексах находится в форме енолят-аниона. В спектрах ФЛ L⁶ и комплекса **IV** наблюдается одна полоса флуоресценции, спектр ФЛ **IV** имеет гипсохромный сдвиг относительно спектра L⁶, квантовые выходы L⁶ и комплекса **III** составляют 24 % и 17 % соответственно.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 25-13-00200)

1. Stan L. et al. // Int. J. Mol. Sci. - 2022. -Т. 23. - №. 24. - С. 16004.

КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ПРОИЗВОДНЫХ 3-АМИНОТИЕНО[2,3-*b*]ПИРИДИНА С МЕДЬЮ(II)

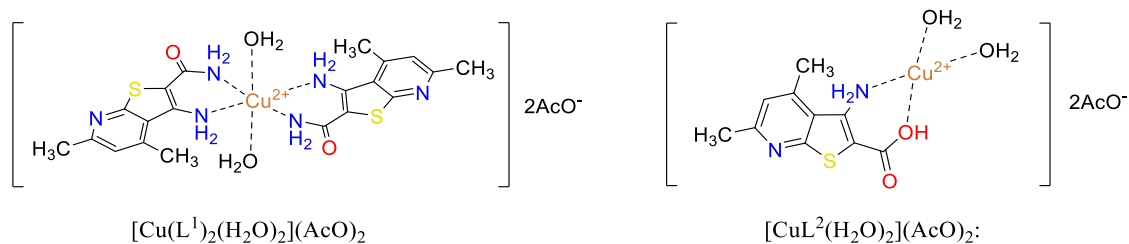
С.В. Руденко, А.Э. Варельджан, Н.В. Пацевская, Н.Н. Буков
Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия
sr13072001@gmail.com

Производные тиено[2,3-*b*]пиридина – перспективный класс биологически активных гетероциклических соединений [1,2]. Варьирование заместителей в положениях 2 и 3 тиено[2,3-*b*]пиридиновой системы позволяет получать хелатирующие лиганды для комплексообразования с ионами различных биогенных металлов, например, с медью(II).

По реакции Торпа-Циглера из соответствующих 3-цианопиридин-2(1H)-тионов нами были синтезированы 3-амино-4,6-диметилтиено[2,3-*b*]пиридин-2-карбоксамид (L^1) и 3-амино-4,6-диметилтиено[2,3-*b*]пиридин-2-карбоновая кислота (L^2) [3], строение которых доказано спектральными методами (ИК, ЯМР 1H и ^{13}C).

Координационные соединения получены взаимодействием лигандов с ацетатом меди(II) в этаноле при мольном соотношении $Cu:L = 1:2$. Составы комплексов, установленные по данным химического анализа и термогравиметрии, отвечают следующим формулам: $[Cu(L^1)_2(H_2O)_2](AcO)_2$ и $[CuL^2(H_2O)_2](AcO)_2$.

На основании данных ИК-спектроскопии предположены структуры полученных координационных соединений.



Предполагаемые структуры полученных комплексных соединений.

В ИК-спектрах комплексных соединений наблюдается смещение полос валентных колебаний N–H по сравнению со свободным лигандом. При этом полосы, соответствующие колебаниям связи C=O, смещаются и меняют форму, а также появляются новые полосы в области $440-540\text{ см}^{-1}$, что свидетельствует об образовании связей Cu–N и Cu–O.

1. Mohi El-Deen E.M., Anwar M.M., El-Gwaad A.A.A. Novel Pyridothienopyrimidine Derivatives: Design, Synthesis and Biological Evaluation as Antimicrobial Agents // *Molecules*. 2022., Vol. 27., P. 803.

2. Shaw R., Tewari R., Yadav M. Recent advancements in the synthesis of fused thienopyridines and their therapeutic applications // *European Journal of Medicinal Chemistry Reports*. 2024., Vol. 12., P. 100185.

3. Доценко В.В., Бурый Д.С., Лукина Д.Ю., Кривоколыско С.Г. Последние достижения в химии тиено[2,3-*b*]пиридинов. Часть 1. Методы синтеза тиено[2,3-*b*]пиридинов // *Известия Академии наук. Серия химическая*. 2020., Т. 69., № 10., С. 1829-1858.

СИНТЕЗ И ЦИТОТОКСИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ КОМПЛЕКСОВ БИОГЕННЫХ МЕТАЛЛОВ С ФОСФОРСОДЕРЖАЩИМИ ПРОИЗВОДНЫМИ 1,10-ФЕНАНТРОЛИНА

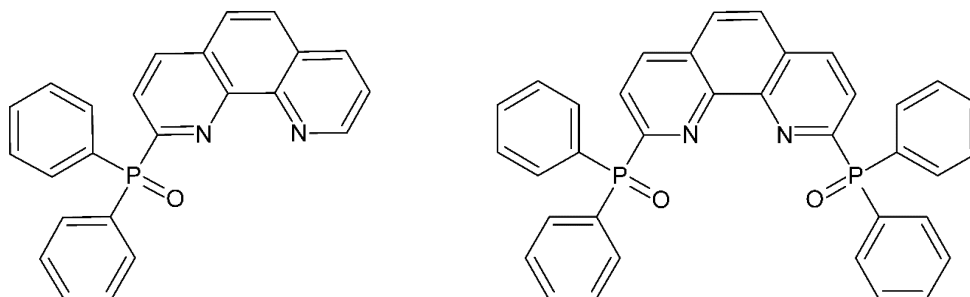
**П.Е. Савиных¹, Ю.А. Голубева¹, К.С. Смирнова¹, Л.С. Ключова², Е.В. Лидер¹,
А.В. Артемьев¹**

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

²Научно-исследовательский институт молекулярной биологии и биофизики ФИЦ ФТМ, г. Новосибирск, Россия
savinykh@niic.nsc.ru

В связи с развитием лекарственной устойчивости и выраженными побочными эффектами применяемых платина-содержащих препаратов актуальной задачей медицинской химии является разработка новых противоопухолевых агентов с высокой эффективностью и селективностью действия при сниженной общей токсичности. Значительный интерес представляют координационные соединения биогенных металлов – Mn, Fe, Co, Cu, Zn. Поскольку они уже задействованы в различных метаболических процессах, предполагается, что их соединения будут оказывать меньшее негативное влияние на организм, т.е. будут обладать большей биосовместимостью.

Синтезированные и охарактеризованные ранее цитотоксичные комплексы меди(II) с дифенилфосфиновой кислотой и производными 2,2'-бипиридина/1,10-фенантролина обладали склонностью к диссоциации в воде, что обусловило необходимость перехода к более устойчивым координационным соединениям на основе полидентатных лигандов, в частности, к 2-(дифенилфосфинил)-1,10-фенантролину (L^1) и 2,9-бис(дифенилфосфинил)-1,10-фенантролину (L^2) (см. рисунок).



Структурные формулы 2-(дифенилфосфинил)-1,10-фенантролина (L^1) и 2,9-бис(дифенилфосфинил)-1,10-фенантролина (L^2).

Комплексы меди(II), цинка(II), марганца(II) с L^1/L^2 и галогенид-/нитрат-анионами синтезированы и охарактеризованы с помощью рентгенофазового, рентгеноструктурного, термогравиметрического и CHN анализа, ИК-спектроскопии. Цитотоксическая активность комплексов исследована на опухолевых (Hep2, HepG2, MCF7, A549) и неопухолевой (MRC5) линиях клеток человека. Соединения меди проявляют цитотоксичность в микромолярном диапазоне концентраций и сопоставимы по активности с цисплатином. Установлено, что модификация 1,10-фенантролина дифенилфосфинильным фрагментом привела к уменьшению цитотоксических свойств комплексов меди и не сопровождалась повышением селективности действия комплексов. В то же время на 3D-клеточной модели цитотоксичность комплексов увеличилась в два раза, что позволяет считать данные комплексы перспективными объектами для дальнейших исследований.

**ТЕРМОДИНАМИКА КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ И СТРУКТУРНЫЕ
ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПЛЕКСОВ ОКСОВАНАДИЯ(IV)
С 1,10-ФЕНАНТРОЛИНОМ, АМИНОКИСЛОТАМИ И КАРБОКСИЛАТАМИ**

К.В. Уразаева¹, М.С. Бухаров¹, Н.Ю. Серов², В.Г. Штырлин¹

¹ Казанский (Приволжский) федеральный университет, Химический институт
им. А.М. Бутлерова, г. Казань, Россия,

² Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской
академии наук», г. Казань, Россия
kvurazaeva@yandex.ru

Комплексные соединения оксованадия(IV) имеют большие перспективы для лечения ряда распространенных заболеваний. В частности, в литературе широко описаны терапевтические свойства систем с карбоксилатами, аминокислотами, ароматическими N-донорами, а также их производными. Так, например, бис-(мальтолато)оксованадий(IV) и его аналоги известны как успешные агенты для лечения диабета II типа [1]. Помимо этого, координационные соединения оксованадия(IV) с производными 1,10-фенантролина способны проявлять противоопухолевую активность [2]. Таким образом, изучение комплексов оксованадия(IV) с различными биолигандами является актуальной задачей.

В настоящей работе методами рН-потенциометрии, спектрофотометрии, электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), ядерной магнитной релаксации (ЯМР) и квантовой химии (теория функционала плотности, DFT) исследовано комплексообразование в бинарных и тройных системах оксованадий(IV) – 1,10-фенантролин – аминокислота/карбоксилат. Ряд экспериментальных данных обработан с помощью программы STALABS [3]. Примеры полученных констант устойчивости для гетеролигандных систем представлены в таблице (см. таблицу 1).

Таблица

Логарифмы констант комплексообразования при 25,0 °С на фоне 0,15 М NaCl
(в скобках стандартные отклонения в последней значащей цифре)

№	Равновесие	lgβ
1	$\text{VO}^{2+} + \text{Phen} + \text{Suc}^{2-} \rightleftharpoons \text{VO}(\text{Phen})(\text{Suc})$	11.50(1)
2	$\text{VO}^{2+} + \text{Phen} + \text{Mal}^{2-} \rightleftharpoons \text{VO}(\text{Phen})(\text{Mal})$	12.39(1)
3	$\text{VO}^{2+} + \text{Phen} + \text{Ser}^{-} \rightleftharpoons \text{VO}(\text{Phen})(\text{Ser})^{+}$	13.87(1)
4	$\text{VO}^{2+} + \text{Phen} + \text{Phe}^{-} \rightleftharpoons \text{VO}(\text{Phen})(\text{Phe})^{+}$	13.93(2)

1. Mehdi M.Z. Involvement of insulin-like growth factor type 1 receptor and protein kinase Cδ in bis(maltolato)oxovanadium(IV)-induced phosphorylation of protein kinase B in HepG2 cells // Biochemistry, 2006, V. 45, No 38, P. 11605-11615.

2. Nunes P. Therapeutic potential of vanadium complexes with 1,10-phenanthroline ligands, quo vadis? Fate of complexes in cell media and cancer cells // J. Inorg. Biochem., 2021, V. 217, P. 111350.

3. Крутиков А.А., Штырлин В.Г., Бухаров М.С., Серов Н.Ю. Патент № 2025612148 «STALABS»: Зарегистрировано в Реестре программ для ЭВМ 07.02.2025 // Правообладатель: ФГАОУ ВО «Казанский федеральный университет», Москва, 2025.

SYNTHESIS AND CRYSTAL STRUCTURE OF A MIXED-LIGAND COPPER(II) HYDRAZONE COMPLEX CONTAINING 1,10-PHENANTHROLINE

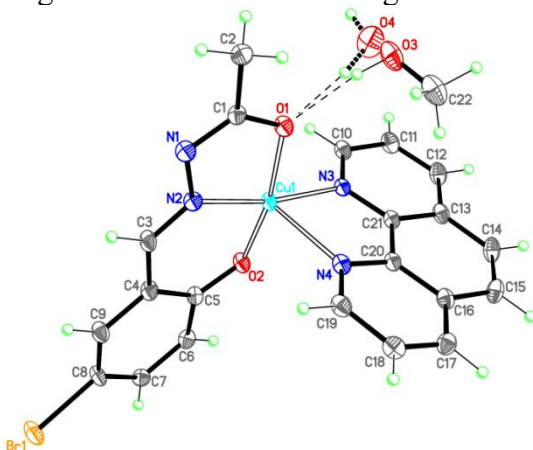
*P.A. Fatullayeva¹, A.A. Medjidov¹, A.T. Əlirzayev¹, S.D. Dadashova¹,
A.M. Pasadjanov¹, V.N. Khrustalev²*

¹*Institute of Chemistry of the Ministry of Science and Education of Azerbaijan*

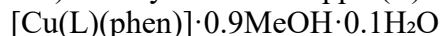
²*Peoples' Friendship University of Russia (RUDN University), 6 Miklukho-Maklay Street,
Moscow 117198, Russian Federation e-mail: vnkhrustalev@gmail.com
pfatullayeva@mail.ru, vnkhrustalev@gmail.com*

A novel hydrazone-based mixed-ligand copper(II) complex, (1,10-phenanthroline)(E)-N'-(5-bromo-2-hydroxybenzylidene)acetohydrazidato copper(II) methanol solvate, was synthesized and structurally characterized by single-crystal X-ray diffraction. Single-crystal X-ray diffraction analysis revealed that the copper(II) ion is coordinated by a doubly deprotonated hydrazone ligand acting in a tridentate ONO fashion and a bidentate 1,10-phenanthroline ligand. The metal center adopts a five-coordinate distorted square-pyramidal geometry with a CuN₃O₂ donor set. The crystal structure contains one methanol molecule as a solvent of crystallization (see figure 1).

Particular attention is paid to the mode of coordination of the hydrazone ligand, the geometry around the Cu(II) center, and the supramolecular organization of the crystal structure resulting from hydrogen bonding and aromatic π - π stacking between adjacent molecules.



Molecular structure of the (1,10-Phenanthroline)(E)-N'-(5-bromo-2-hydroxybenzylidene)acetohydrazidato copper(II) methanol solvate.



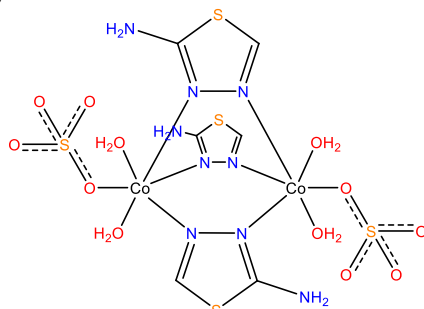
Mixed ligand systems containing both hydrazone and phenanthroline ligands are attracting increasing attention because the combination of O,N,O- and N,N-donating coordination centers provides access to structurally diverse copper complexes. Such compounds often possess pentacoordinate metal centers with distorted square pyramidal geometry and can exhibit extended supramolecular structures stabilized by hydrogen bonds, halogen contacts, and aromatic π - π interactions. Furthermore, the inclusion of a phenanthroline moiety often increases the planarity and rigidity of the coordination framework, which can influence both crystal packing and biological activity.

CRYSTAL AND MOLECULAR STRUCTURE OF $[\text{Co}_2\text{L}_3(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$

G.A. Nuraliyeva, M.Z. Aliyeva, G. Xolmurodova

National University of Uzbekistan named after Mirzo Ulugbek, Tashkent 100174
nuralieva.guzal@mail.ru

The literature indicates that 2-amino-1,3,4-thiadiazole (L) can act as a monodentate or bidentate bridge, possessing the ability to form binuclear or polynuclear complexes [1]. In this study, the influence of reaction conditions on the composition of the complex compounds is elucidated using the following XRD methods.

Fig. Structure of $[\text{Co}_2\text{L}_3(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$

The molecular and crystal structure of the $[\text{Co}_2\text{L}_3(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ complex was analyzed using X-ray diffraction analysis. In the crystal structure of the complex, the Co(II) ion is monodentately coordinated with the nitrogen atoms in three L ligand rings, forming a trigonal octahedral environment [2]. Three of the L molecules function as σ -bridging chelate ligands. The Co atom coordinates with two N1 and N2 atoms of the 2-amino-1,3,4-thiadiazole nucleus, forming a binuclear complex compound. The average Co-O bond length in the water molecule coordinated to the metal cation is 2.12 Å. The distance between $\text{Co}\cdots\text{Co}$ is 3.70 Å [3].

In the complex compound, two L ligands are coordinated to two Co atoms, forming three six-membered rings. The nitrogen atoms in the heterocycle act as bridges, connecting the Co1 and Co2 central atoms to form three rings. The composition of the rings consists of atoms linked in the following sequences: -Co1-N1-O5-, -Co1-N2-O5-, and N1-Co2-N2- (see figure 1). The Co1-N2 2.142 (4) Å and Co2-N4 2.165 (3) Å bond lengths that form the rings are nearly identical but differ from the Co1-N1i bond length of 2.105 (3) Å.

1. Nuraliyeva G.A, Aliyeva M., Torambetov B., Christopher Lslee D., Senthilkumar B., Kaur S., Dabke N.B., Vanka K., Ashurov J., Kadirova Sh. Synthesis, crystal structure, DFT calculation and catalytic activity of a polymer complex of zinc(II) succinate with 2-amino-1,3,4-thiadiazole // Journal of Molecular Structure.-2025. Journal of Molecular Structure. -2025. –V.1338. –P. 142274. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2025.142274>

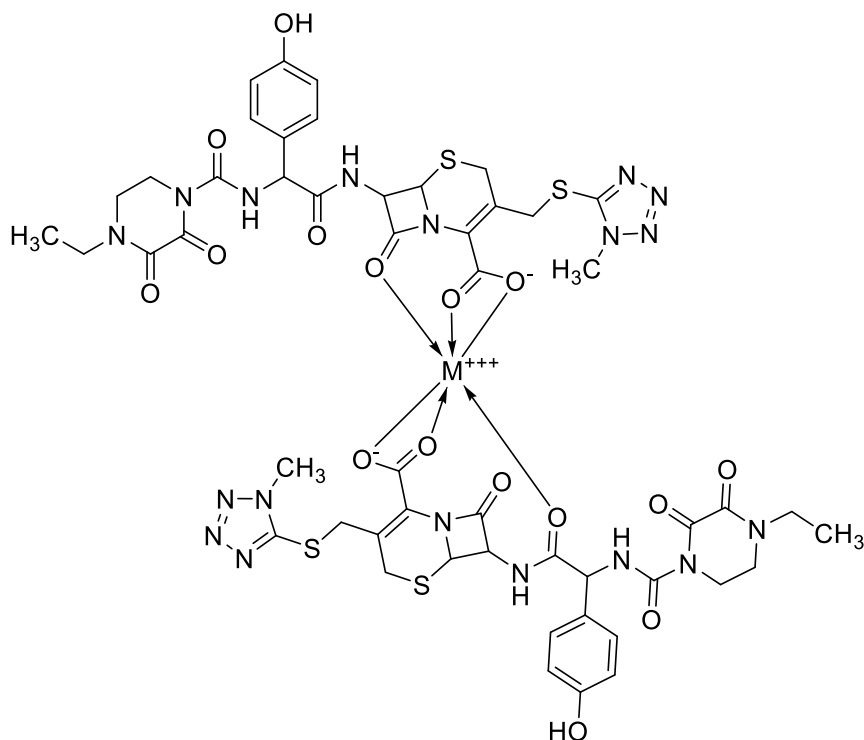
2. Tandon S.S., Chen L., Thompson L.K., & Bridson J.N. Dinuclear copper (II) complexes of the tetradentate thiadiazole ligands BPMTD (2,5-bis ((2pyridylmethyl) thio) thiadiazole) and BPTD (2,5-bis (2-pyridylthio) thiadiazole). X-ray structures of $[\text{Cu}_2(\text{BPTD})(\mu_2\text{-Br})_2\text{Br}_2]$ and $[\text{Cu}(\text{BPMTD})\text{Cl}_2]_n$ and spectroscopic, electrochemical, and magnetic studies // Inorg. Chem. –1994. –V.33. –№.3. –P. 490-497. <https://doi.org/10.1021/ic00081a016>

3. Yu M., Liu C., Yu Y., Zhou K., Lv J., Chen L., Hong M. Mixedmetallic Cu (I)-Ag (I) iodide based inorganic–organic hybrid: substitution-induced band-gap enlargement and emission enhancement // Inorg. Chem. Commun. –2020. –V.119. –P.108057. <https://dx.doi.org/10.1016/j.inoche.2020.108057>

КОМПЛЕКСЫ ТРЁХВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ С АНИОНАМИ
ЦЕФОПЕРАЗОНАС.А. Соколов¹, В.Г. Алексеев², М.А. Феофанова²¹ Тверской государственный медицинский университет, г. Тверь, Россия² Тверской государственный университет, г. Тверь, Россия

Alekseev.VG@tversu.ru

Цефоперазон – широко используемый в медицине цефалоспориновый антибиотик третьего поколения. Молекула цефоперазона содержит несколько электронодонорных групп, способных образовывать донорно-акцепторные связи с катионами металлов. Нами получены в твёрдом состоянии и исследованы комплексы цефоперазона с трёхвалентными металлами, имеющие состав $M(\text{Crpz})_2\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, где M – Al(III), Fe(III), Cr(III), La(III), Crpz^- – анион цефоперазона. Состав образцов определён методами рентгеноспектрального электронно-зондового анализа с помощью энергодисперсионного спектрометра INCA Energy 350, используемого в качестве аналитической приставки к растровому электронному микроскопу JEOL JSM-6610LV и термогравиметрии на установке синхронного термического анализа Netzsch STA 449 F3 Jupiter. Исследование методом ИК–Фурье спектроскопии на приборе Bruker Equinox 55 показало для всех исследованных комплексов смещение полосы поглощения валентных колебаний $\nu(\text{C}=\text{O})$ бета-лактамной группы и изменение относительной интенсивности полос валентных колебаний $\nu(\text{C}=\text{O})$ бета-лактамной и $\nu_{\text{as}}(\text{C}(\text{O})\text{O}^-)$ карбоксилатной групп по сравнению с полосами валентных колебаний $\nu(\text{C}=\text{O})$ амидных и пиперазиндионовых групп. На основании этих данных сделан вывод о координации анионов цефоперазона через атомы кислорода бета-лактамной группы и бидентатно через атомы кислорода карбоксилатной группы. Структурная формула комплексов представлена на рисунке.



Структурная формула исследованных комплексов

**КОМПЛЕКСЫ 1-ГИДРОКСИЦИКЛОГЕКСИЛФОСФОНОВОЙ КИСЛОТЫ
С ПЕРЕХОДНЫМИ МЕТАЛЛАМИ****О.В. Приймак, В.А. Волюнкин***Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия
vva@chem.kubsu.ru*

Комплексные соединения алкилфосфоновых кислот ($\text{AlkP}(\text{O})(\text{OH})_2$) представляют собой обширный класс гибридных металлоорганических материалов, на основе которых создаются эффективные антикоррозионные барьеры, селективные наночистотные мембраны и биосовместимые покрытия для эндопротезирования. Кроме того, они востребованы в качестве протонпроводящих компонентов мембран для твердотопливных элементов и амфифильных ПАВ.

В отличие от классических карбоксилатов, фосфонаты d-металлов склонны формировать прочные полимерные каркасы благодаря высокой дентатности фосфонатной группы. Также в связи со строением связи М-О в этих соединения прочнее, чем в аналогичных карбоксилатах. Многие каркасные фосфонаты стабильны на воздухе до температур 300-400 °С и устойчивы к гидролизу в широком диапазоне рН.

1-гидроксициклогексилфосфоновую кислоту получали путем деэтерификации диметил(1-гидроксициклогексил)фосфоната в среде 36%-ой HCl в течение 6 часов [1]. Выход составил 42%. Полученное вещество охарактеризовано методами ИК- и ЯМР-спектроскопии.

С полученным лигандом были синтезированы комплексные соединения с медью(II) и гадолинием(III). Анализ ИК-спектров позволил сделать вывод, что фосфонатный лиганд связан с центральным атомом посредством связи между ионом металла и атомами кислорода в ОН-группах, связанных непосредственно с фосфором, и ОН-группой циклогексанового кольца.

Исследование морфологии поверхности методом РЭМ показало, что 1-гидроксициклогексилфосфонат меди(II) кристаллизуется в виде удлинённых ленточных и пластинчатых микрокристаллов, в котором каждая пластина представляет собой стопку тонких плоскопараллельных нано- и микропластин, плотно прижатых друг к другу. Поперечный размер пластины (309 нм) соответствует толщине кристалла, состоящего из нескольких элементарных слоёв.

В 1-гидроксициклогексилфосфонате гадолиния(III) наблюдается развитая макропористая структура, сформированная хаотично ориентированными взаимно пересекающимися двумерными нанопластинками (чешуйками) толщиной порядка 20-50 нм, которые соприкасаются друг с другом преимущественно рёбрами и гранями под произвольными углами. Предположительно, объёмные и гидрофобные циклогексановые кольца лиганда ориентированы перпендикулярно координационным плоскостям Gd-O-P (обращены наружу) и эффективно экранируют растущие слои друг от друга, блокируя рост кристалла в толщину. В свою очередь молекулы воды, координированные к гадолинию, заполняют его внешнюю сферу и способствуют образованию межслоевых водородных связей, стабилизируя пластинчатую структуру в объёме, не давая слоям сливаться в плотные трёхмерные кристаллы.

1. Harsági N. The Hydrolysis of Phosphinates and Phosphonates: A Review // *Molecules*. 2021., V. 26 (2840)., P. 1-33.

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ХЛОРКОЙЕВОЙ КИСЛОТЫ И ЕЕ ПРОИЗВОДНОГО S-[(5-ГИДРОКСИ-4-ОКСО-4Н-ПИРАН-2-ИЛ)МЕТИЛ] ДИЭТИЛКАРБАМОТИОАТА С ИОНАМИ Fe(III), Al(III), Cr(III)

М.П. Ефимов, Н.В. Пащевская, Н.Н. Буков

Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия

maximefimov0101@mail.ru

γ -пироны и их производные, в качестве биологически активных соединений, обладающих широким спектром свойств, используются в пищевой, фармацевтической, сельскохозяйственной промышленности, в аналитической химии в качестве хелатантов, что делает этот класс соединений интересным для изучения. [1,2]

Синтезированы комплексные соединения хлоркойевой кислоты и S-[(5-гидрокси-4-оксо-4Н-пиран-2-ил)метил] диэтилкарбамотиоата, строение которого было подтверждено методами ЯМР- ^1H и ИК спектроскопии, с ионами железа(III), алюминия(III) и хрома(III) в водно-ацетоновой среде (1:1 по объему) путем смешения растворов хлоридов соответствующих металлов и лигандов в мольном соотношении M:L = 1:3 при pH раствора 4,5-6,5.

По результатам химического анализа получены комплексные соединения $[\text{M}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_3\text{Cl})_3]$ и $[\text{M}(\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{NS}_2)_3]$ (M = Cr(III), Al(III), Fe(III)) с выходом реакций 50-80%.

Полосы валентных колебаний карбонильной группы в полученных комплексных соединениях смещаются в низкочастотную область на 40 см^{-1} . В ИК-спектрах также отсутствуют валентные колебания OH-групп, связанных водородными связями, что свидетельствует о координации ионов металла с лигандами через кислород карбонильной группы и через кислород депротонированной OH-группы. Валентные колебания координированных молекул воды в спектрах не наблюдаются.

По результатам исследования строение комплексных соединений койевой кислоты и ее производного S-[(5-гидрокси-4-оксо-4Н-пиран-2-ил)метил] диэтилкарбамотиоата можно представить следующими структурными формулами (см. рисунок 1).



Структура комплексных соединений хлоркойевой кислоты и S-[(5-гидрокси-4-оксо-4Н-пиран-2-ил)метил] диэтилкарбамотиоата, где M = Fe(III), Al(III), Cr(III).

1. Kinetics and Mechanism of Reduction of Iron(III) Kojic Acid Complex by Hydroquinone and L-Cysteine / Sunday Johnson Atim, Hussain Zahid, Perviaz Muhammad, Arif Kazmi Syed // Journal of the Chemical Society of Pakistan, 2014. – 576p.

2. Different approaches to the study of chelating agents for iron and aluminium overload pathologies / Crisponi G., Dean A., Di Marco V. [и др.]. // Anal Bioanal Chem, 2013. – 585 – 601p.

METHOXY-ANILINE LIGANDS: SYNTHESIS, SPECTROSCOPIC CHARACTERIZATION AND APPLICATION FOR Cu(II) DETERMINATION

E.G. Shirinov¹, A.Z. Zalov²

¹Mingachevir State University, Mingachevir

²Azerbaijan State Pedagogical University, Baku,

zalov1966@mail.ru

In this work, the complexation of copper(II) with ligands (L) - 2-methoxy-N-{(1S)-1-phenyl-2-[(prop-2-en-1-yl)oxy]ethyl}aniline (L₁) and 2-methoxyN-{(1S)-1-phenyl-2-[(prop-2-yn-1-yl)oxy]ethyl}aniline (L₂) was studied.

N-[2-(Allyloxy)-1-phenylethyl]-2-methoxyaniline (L₁). Yield 88%. IR spectrum, ν , cm^{-1} : 691, 726, 759, 821, 854, 1011, 1086, 1491, 1504, 1592, 1601, 2100, 3031, 3062, 3091, 3121. ¹H NMR spectrum (CDCl_3), δ , ppm: 1.31 s (9H, $(\text{CH}_3)_3$), 2.89 dd (1H, OCH_2 , $J=15.6$, 9.9 Hz), 2.91 dd (1H, OCH_2 , $J=15.6$, 9.9 Hz), 3.90 s (3H, CH_3O), 4.18 ddd (1H, OCH_2 , $J=12.13$, 1.61, 1.21 Hz), 4.62 dd (1H, OCH_2 , $J=12.13$, 5.34 Hz), 4.87–4.84 m (1H), 5.10 br. s (1H, CH), 5.17 ddd (1H, $\text{H}_2\text{C}=\text{}$, $J=9.14$, 1.58, 1.24 Hz), 5.31 ddd (1H, $\text{H}_2\text{C}=\text{}$, $J=17.22$, 1.58, 1.60 Hz), 5.85 ddd (1H, $\text{OCH}=\text{}$, $J=9.14$, 1.58, 1.24 Hz), 6.51–6.55 m (1H, CH), 6.60–6.81 m (3H, H_{Ar}), 7.37–7.30 m (4H, H_{Ar}). ¹³C NMR spectrum (CDCl_3), δ_{C} , ppm: 31.64, 34.72, 43.46, 54.70, 55.77, 72.31 ($=\text{C}-\text{CH}_2\text{O}$), 109.70, 111.39, 116.98, 117.67 ($\text{H}_2\text{C}=\text{}$), 121.40, 125.86, 126.19, 134.64 ($-\text{HC}=\text{}$), 137.09, 138.52, 147.17, 150.38. Found, %: C 76.85; H 8.20; N 4.12. $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}$. Calculated, %: C 76.59; H 7.09; N 4.96. UV spectrum (CHCl_3), λ_{max} , nm: 257.

2-Methoxy-N-[1-phenyl-2-(prop-2-yn-1-yloxy)ethyl]aniline (L₂). Yield 86%. IR spectrum, ν , cm^{-1} : 693, 727, 752, 821, 856, 1010, 1087, 1489, 1506, 1593, 1602, 2099, 3029, 3061, 3092, 3300. NMR spectrum ¹H (CDCl_3), δ , ppm: 2.51 t (1H, $\equiv\text{CH}$, $^4J=2.4$ Hz), 2.86 dd (1H, OCH_2 , $J=15.5$, 9.9 Hz), 2.90 dd (1H, OCH_2 , $J=15.5$, 9.9 Hz), 3.84 dd (1H, $\equiv\text{CCH}_2\text{O}$, $^2J=16.2$ Hz, $^4J=2.4$ Hz), 3.91 s (3H, CH_3O), 4.89 t (1H, $J=6$ Hz), 4.07 dd (1H, $\equiv\text{CCH}_2\text{O}$, $^2J=16.2$ Hz, $^4J=2.4$ Hz), 5.1 br. s (1H, CH), 6.48 d (1H, H_{Ar} , $J=7.8$ Hz), 6.64–6.85 m (3H, H_{Ar}), 7.43–7.24 m (5H, H_{Ar}). ¹³C NMR spectrum (CDCl_3), δ_{C} , ppm: 43.36, 54.99, 55.60, 56.10 ($\equiv\text{CCH}_2\text{O}$), 68.33 ($\equiv\text{CH}$), 79.47 ($\equiv\text{CCH}_2\text{O}$), 109.59, 111.33, 116.95, 121.22, 126.41, 127.50, 128.83, 136.77, 142.45, 147.08. Found, %: C 76.77; H 6.75; N 4.94. $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}$. Calculated, %: C 77.14; H 6.42; N 5.00. UV spectrum (CHCl_3), λ_{max} , nm: 259.

General procedure for the synthesis of complexes CuL_2 . The Cu(II) complexes were obtained by the exchange reaction between copper(II) salt and L_{1,2}. For this purpose, a prepared solution of L₁ in ethanol was added to 15 ml of $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ solution of the $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ salt (0.250 g, 626 μmol). The solution was stirred at 65°C for 20 minutes. Dark red crystals began to precipitate after 24 hours. The crystals were filtered, washed with ethanol and dried in a desiccator under vacuum to constant weight. The yields were 0.028 g for **1** and 0.023 g for **2**.

Cu(II)-L¹. Yield 86.5%. IR spectrum, ν , cm^{-1} : 730 (CH_{arom}), 1054 (C-O), 1102 ($-\text{C}-\text{Caliph}$), 1229 (CH_{arom}), 1297 ($=\text{C}-\text{H}$), 1496 (C-H), 1499 (C_6H_5-), 1567 ($\text{C}-\text{C}_{\text{arom}}$), 1619 ($-\text{C}_{\text{arom}}=\text{C}_{\text{arom}}$), 1657 (C=C), 2938 (CH_{aliph}), 3109 (CH_{arom}), 3358 ($-\text{NH}$). Found, %: C 70.68; H 7.81; O 8.62; N 3.77; 8.62 Cu. $\text{C}_{36}\text{H}_{38}\text{O}_4\text{N}_2\text{Cu}$. Calculated, %: C 69.34; H 7.48; O 7.90; N 4.05; 8.33 Cu. UV spectrum (CHCl_3), λ_{max} , nm: 445.

Cu(II)-L². Yield 82.8%. IR spectrum, ν , cm^{-1} : 654 ($-\text{C} \equiv \text{C}-\text{H}$), 738 (CH_{arom}), 1068 (C-O), 1100 ($-\text{C}-\text{Caliph}$), 1227 (CH_{arom}), 1293 ($=\text{C}-\text{H}$), 1497 (C_6H_5-), 1498 (C-H), 1579 ($\text{C}-\text{C}_{\text{arom}}$), 1613 ($-\text{C}_{\text{arom}}=\text{C}_{\text{arom}}$), 1652 (C=C), 2021 ($-\text{C} \equiv \text{C}-$), 2932 (CH_{aliph}), 3100 (CH_{arom}), 3291 ($-\text{C} \equiv \text{C}-\text{H}$), 3357 ($-\text{NH}$). Found, %: C 71.15; H 7.27; O 8.67; N 4.25; 8.67 Cu. $\text{C}_{36}\text{H}_{32}\text{O}_4\text{N}_2\text{Cu}$. Calculated, %: C 69.12; H 7.78; O 7.19; N 3.68; 7.57 Cu. UV spectrum (CHCl_3), λ_{max} , nm: 450.

Organic solvents used for Cu(II) extraction can be ranked by extraction efficiency as follows: $\text{CHCl}_3 > \text{CCl}_4 > \text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2 > \text{C}_6\text{H}_5\text{Cl} > \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 > \text{C}_6\text{H}_6 > \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 > n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH} > \text{iso-C}_5\text{H}_{11}\text{OH} > \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$. The optimal acidity range for the Cu(II)-L₁ (**1**) and Cu(II)-L₂ (**2**) complexes is at $\text{pH}_{\text{opt.}}$ 3,1–6,2 ($\text{pH}_{\text{form.}}$ 1,2–8,7) and $\text{pH}_{\text{opt.}}$ 3,3–7,4 ($\text{pH}_{\text{form.}}$ 1,3–8,9), respectively. At pH of the solution > 8.9 , extraction of the complexes is not observed, which is explained by the formation of hydrolyzed forms of Cu(II). The calibration equations are calculated as: $y = 0.290x + 0.025$ (for **1**) and $y = 0.297x + 0.031$ (for complex **2**). Compliance with the fundamental law of light absorption is achieved within the concentration range $C_{\text{Cu(II)}} = 0.20\text{--}24 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$. Cu(II)-L_{1,2} complexes **1** and **2** absorb maximally at 445 nm and 450 nm, respectively. The confidence interval for the molar absorption coefficient was calculated: $\Delta\varepsilon = (t_{0.95}\cdot S)/\sqrt{n} = 2.571\cdot(0.06\cdot 10^4)/\sqrt{6} = 0.063\cdot 10^4$ and the confidence interval: $\varepsilon_{445} = (4.21 \pm 0.06) \cdot 10^4$ (for complex **1**); $\Delta\varepsilon = (t_{0.95}\cdot S)/\sqrt{n} = 2.571\cdot(0.08\cdot 10^4)/\sqrt{6} = 0.084\cdot 10^4$ and the confidence interval: and $\varepsilon_{450} = (4.37 \pm 0.08) \cdot 10^4$ (for complex **2**). The stoichiometry of the studied complexes was established by the equilibrium shift and relative yield methods. The composition of the complexes per 1 mole of metal accounts for 2 moles of L_{1,2}. Thermal decomposition of the CuL₂ complexes occurs in two stages: at 62–128°C water evaporates (weight loss 5.15% for **1**, 5.13% for **2**) and at 350–395°C the ligands decomposes (weight loss 87.43% for **1**, 87.41% for **2**). The final product of thermolysis is CuO.

It was found that large amounts of alkaline, alkaline earth elements, F^- , Cl^- , Br^- , SO_3^{2-} , SO_4^{2-} , NO_3^- and $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ do not interfere with the determination of copper. The interfering effect of Fe^{3+} , Nb^{5+} and Ta^{5+} was eliminated with oxalic acid; Ti^{5+} – with sodium fluoride or tyronine; Hg^{2+} – sulfite ion; and Mo^{6+} and W^{6+} – sodium fluoride and oxalic acid. On the basis of the results, a photometric method for determination of copper in steel for use in different trademarks and in food preparation has been proposed.

MIXED-LIGAND Ni(II) COMPLEXES: SYNTHESIS, SPECTRAL AND THERMAL PROPERTIES

Z.G. Asgarova, A.Z. Zalov, U.B. Abasgulyeva

*Azerbaijan State Pedagogical University, Baku, AZ1000, Azerbaijan
phd.zohra@gmail.com*

Heavy metals, including nickel, play a significant role in environmental pollution. The main sources of nickel contamination are mining, non-ferrous metallurgy, metalworking, and related industries. Nickel is an essential trace element for mammals and plants, but it is also classified as a class II hazardous substance with general toxic effects. Chronic exposure may cause diseases of the nasopharynx and lungs, malignant neoplasms, and allergic disorders such as dermatitis and eczema. The reactions of Ni(II) with azomercaptophenols (HAMPs, H₂L, L) {1-(5-chloro-2-pyridylazo)-2-hydroxy-4-mercaptophenol (L¹, CPMP), 1-(5-bromo-2-pyridylazo)-2-hydroxy-4-mercaptophenol (L², BPMP)} and phenanthroline (Phen) were studied by the extraction-photometric method. A single extraction with chloroform (aqueous:organic phase ratio 4:1) extracted 97.6–98.5% of Ni(II) as mixed-ligand complexes (MLCs). The optimal acidity range for the Ni(II)-CAMP-Phen (**1**) and Ni(II)-BAMP-Phen (**2**) complexes is at pH_{opt.} 5.1–7.3 (pH_{form.} 3.2–8.4) and pH_{opt.} 5.2–7.2 (pH_{form.} 3.4–8.2), respectively. Nickel complexes **1** and **2** have maximum absorption at 580 nm and 595 nm, respectively. The molar absorption coefficients are $\epsilon_{580} = 3.4 \cdot 10^4$ for **1** ($\epsilon_{595} = 3.2 \cdot 10^4$ for **2**). Compliance with the fundamental law of light absorption is achieved in the concentration range $C_{Ni(II)} = 0.18\text{--}22 \mu\text{g mL}^{-1}$. The calibration equations are calculated as: $y = 0.291x + 0.028$ (LOD = 15 ng mL⁻¹ and LOQ = 45 ng mL⁻¹) for **1** and $y = 0.295x + 0.033$ (LOD = 16 ng mL⁻¹ and LOQ = 2.48 ng mL⁻¹) for **2**. The MLC composition was Ni(II):L:Phen = 1:2:1, confirming Ni²⁺ as the complexing ion, and the complexes did not polymerize in chloroform ($\gamma = 1.08\text{--}1.13$).

IR spectroscopy showed that HAMP coordinates to Ni(II) through the azo nitrogen and hydroxyl oxygen atoms. The shift of the –N=N– stretching band to lower frequencies and the displacement of the 1210 cm⁻¹ band confirmed the participation of these groups in coordination, whereas the unchanged –SH absorption at 2580 cm⁻¹ indicated that the thiol group was not involved. The absorption band at 1385 cm⁻¹ confirmed the presence of coordinated Phen. Thermogravimetric analysis of C₃₄H₂₂N₆O₄S₂Cl₂(Br₂)Ni complexes showed stability up to 170°C, followed by three-stage decomposition: dehydration at 175–200°C (4.4% for **1**, 4.3% for **2**), Phen decomposition at 350–420 °C (23.5% and 21.3%), and HAMP decomposition at 488–510 °C (88.9% and 90.1%). In both cases, NiO was the final thermolysis product.

The determination of Ni(II) is not affected by alkali, alkaline earth, and rare earth element ions. The influence of Fe(III) and Ti(IV) ions is eliminated by ascorbic acid, Cu(II) iodide ion, Nb(V) oxalate ion and W(VI) citric acid. The developed extraction-photometric method was used to determine nickel in wastewater, oil samples and oil products.

**СОСТАВ, СТРОЕНИЕ И ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА
РАЗНОЛИГАНДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЕВРОПИЯ С ПИРАЗИНОВОЙ
КИСЛОТОЙ**

А.Н. Задорожная¹, И.В. Калиновская², А.Г. Мирочник², Л.Д. Попов³

¹ Тихоокеанский государственный медицинский университет Минздрава г.
Владивосток, Россия

² Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток, Россия

³ Южный федеральный университет, 344090, Ростов-на-Дону, ул. Зорге 7
kalinovskaya@ich.dvo.ru

Установление взаимосвязи строения и спектрально-люминесцентных свойств новых комплексных соединений редкоземельных элементов с ароматическими кислотами является актуальной задачей современной неорганической химии и материаловедения, что связано с возможностью их использования в оптоэлектронных устройствах, медицине и сельском хозяйстве.

Синтезированы новые интенсивно люминесцирующие комплексные соединения Eu(III) с пиразиновой кислотой, азот- и фосфорсодержащими нейтральными лигандами. Методами химического элементного, рентгенофазового, термического анализа и ИК-спектроскопии установлен состав и строение комплексов.

Методом ИК-спектроскопии установлено, что в комплексах пиразиновая кислота координируется к европию монодентатно карбоксильными группами и атомами азота бензольных колец.

Методом электронной сканирующей спектроскопии определена дисперсность и морфологическое строение поверхности соединений. Мелкокристаллические соединения европия(III) состоят из стержнеобразных кристаллов. Средние размеры частиц кристаллов комплексных соединений: длина 4-400 мкм, ширина 1-10 мкм.

При термоллизе пиразинатов европия(III) отрыв молекулы воды и нейтрального лиганда происходит в две стадии с эндотермическими эффектами. Разнолигандные комплексные соединения устойчивы до 180 °С.

Изучены спектрально-люминесцентные характеристики разнолигандных комплексных соединений европия(III) с пиразиновой кислотой. Установлена зависимость между интенсивностью люминесценции и составом координационной сферы полученных соединений лантаноидов. В спектрах люминесценции комплексных соединений в области электродипольного $^5D_0-^7F_2$ перехода наблюдается до 4 компонент с различными типами расщепления, что свидетельствует о низкой симметрии ближайшего окружения иона европия(III) с разными типами искажения. Установлено, что передача энергии возбуждения к иону европия(III) осуществляется как с уровней пиразиновой кислоты, так и с уровней нейтральных лигандов. Наибольшей интенсивностью люминесценции среди полученных комплексных соединений обладает соединение европия(III) с трифенилфосфиноксидом. Изучена кинетика фотодеструкции комплексных соединений европия(III).

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки, номер темы государственного задания 0265-2014-0001.

КООРДИНАЦИОННЫЕ КОМПЛЕКСЫ ЦИНКА НА ОСНОВЕ ЭТИЛЕНДИАМИНТЕТРАУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ С АМИНАМИ: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ, СВОЙСТВА

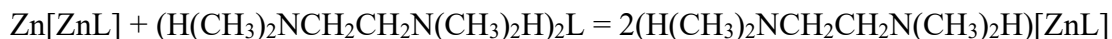
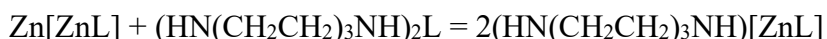
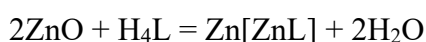
*Н.М. Лазарев¹, Б.И. Петров¹, Е.Н. Разов², **В.В. Семёнов¹***

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

²*Институт проблем машиностроения РАН (филиал Федерального исследовательского центра Института прикладной физики РАН), г. Нижний Новгород, Россия
nikolai-lazarev@mail.ru*

Этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТА) - широко доступный и недорогой хелатирующий агент, способный образовывать стабильные координационные соединения с различными металлами. Благодаря этой возможности ЭДТА широко применяется в медицине (удаление неорганического налёта при лечении зубов, выведение тяжёлых металлов из организма при отравлении), в различных областях промышленности (текстильная, целлюлозно-бумажная, пищевая), для очистки сточных вод, для растворения и предотвращения образования отложений (в трубах, котлах, отопительных системах), в сельском хозяйстве (в качестве компонента удобрений). Комплекс ЭДТА с Zn^{2+} как металлоорганический каркас имеет высокий потенциал для электрохимического использования [1-4] или к хорошей адсорбционной способности для улавливания различных газов [5]. Кроме того, комплексы ЭДТА на основе цинка применяются в сельском хозяйстве, поэтому важно, чтобы данные соединения имели хорошую растворимость в воде. Известно, что комплексы ЭДТА $M[ML] \cdot nH_2O$ ($M = Mn^{2+}$, Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+}) отличаются малой растворимостью в водной среде [6]. Для цинка она составляет только 0,039 моль/л. Увеличение растворимости достигается путём взаимодействия комплекса цинка с органическими аминами.

Целью данной работы являлся синтез тригидрат триметилендиаминий этилендиаминтетраацетатоцинката $[HN(CH_2CH_2)_3NH]ZnL \cdot 3H_2O$ (**1**) и дигидрат тетраметилэтилендиаминий этилендиаминтетраацетатоцинката $[H(CH_3)_2NCH_2CH_2N(CH_3)_2H]ZnL \cdot 2H_2O$ (**2**), изучение их физико-химических свойств и исследование потенциального применения [7].



Полученные соединения были охарактеризованы элементным анализом, ИК-спектроскопией и методом масс-спектрометрии. Идентификация фаз была проведена методом рентгенофазового анализа. Термические свойства исследованы методами термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии. Морфология кристаллов исследована сканирующей электронной микроскопией.

Соединения цинка **1-2** на основе ЭДТА являются пригодными для использования в сельском хозяйстве и животноводстве (как источник цинка). Кроме этого, данные комплексы могут входить в состав многокомпонентных систем, демонстрирующих высокую антимикробную и вирулицидную активность.

Работы выполнены в рамках государственного задания ИМХ РАН «Металл-органические комплексы для материаловедения, сельского хозяйства и медицины» с использованием оборудования ЦКП «Аналитический центр ИМХ РАН». Эксперименты с использованием сканирующей электронной микроскопии выполнены в рамках государственного задания ИПФ РАН на проведение фундаментальных научных исследований на 2024-2026 гг.

1. Starodubtseva A.A., Zhigalenok Y.S., Maldybaev K.M., Galeeva A.K., Trussov I.A., Kurbatov A.P. On electrochemistry of metal-organic framework $Zn_2(EDTA)(H_2O)$ // RSC Advances. 2023. V. 13. N. 8. P. 4880.
2. Wei D., Zhang F., Cai Z., Zhai B., Wang X., Song Y. Zn-ethylenediaminetetraacetic acid complex derived N-doped porous carbon for high-performance supercapacitor // J. Energy Storage. 2023. V. 60. 106659.
3. Starodubtseva A.A., Kan T.V., Marshenya S.N., Lyssenko K.A., Fedotov S.S., Trussov I.A. Synthesis and structure of anhydrous Zn_2EDTA metal-organic framework // Polyhedron. 2024. V. 248. 116750.
4. Shang L., Cao C., Fan J., Yuan L. Ethylenediaminetetraacetic acid zinc disodium salt electrolyte additive for enhanced zinc anode performance in aqueous zinc-ion batteries // J. Energy Storage. 2025. V. 136. 118388.
5. Ben Mya O., Aoun A., Barani D., Melouli M. Green synthesis of Zn-EDTA metal-organic frameworks for enhanced CO_2 capture: a sustainable approach to carbon sequestration // J. Inorg. Organomet. Polym. Mater. 2026. V. 36. P. 1220.
6. Леонтьева М.В., Дятлова Н.М. Основные закономерности образования биядерных этилендиаминтетраацетатов M_2Edta ряда переходных металлов // Коорд. химия. 1990. Т. 16. № 6. С. 823.
7. Семёнов В.В., Золотарёва Н.В., Лазарев Н.М., Петров Б.И., Лопатина Т.И., Разов Е.Н. Морфология кристаллов этилендиаминтетраацетатоцинклатов триэтилендиамина и тетраметилэтилендиамина // Кристаллография. 2024. Т. 69. № 5. С. 795.

**СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ПРОГНОЗИРОВАНИЕ БИОЛОГИЧЕСКОЙ
АКТИВНОСТИ БИЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ Cu(II)
С БИС-4-ТРЕТ-БУТИЛТИОСЕМИКАРБАЗОНАМИ ДИАЦЕТИЛА
И 2,6-ДИАЦЕТИЛПИРИДИНА**

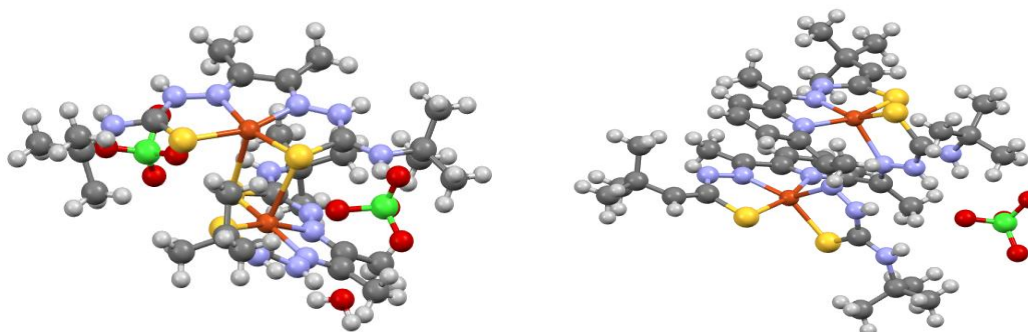
В.Д. Некрасов, А.Д. Домченков, Ю.П. Туполова, А.О. Буланов, И.Н. Щербаков

Южный федеральный университет, г. Ростов-на-Дону, Россия

nekrasov@sfedu.ru

С целью установления влияния природы дикарбонильного фрагмента в молекуле лиганда на строение и противоопухолевые свойства комплексов Cu(II) были синтезированы и охарактеризованы металлохелаты меди(II) на основе новых бис-тиосемикарбазонов – продуктов конденсации 4-трет-тиосемикарбазида с диацетилом (H_2L^1) и 2,6-диацетилпиридином (H_2L^2). Состав и строение полученных соединений были установлены методами элементного анализа, ^1H ЯМР (для H_2L), ИК-, ЭПР-, электронной спектроскопии и рентгеноструктурного анализа.

Показано, что при взаимодействии бис-тиосемикарбазонов диацетила и 2,6-диацетилпиридина с перхлоратом и нитратом меди(II) образуются биядерные металлохелаты состава $[\text{Cu}_2(\text{HL})_2]\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{ClO}_4^-, \text{NO}_3^-$) в которых соответствующие бис-тиосемикарбазоны находятся в монодепротонированной форме и выступают в качестве тетраденатных N_2S_2 -донорных лигандов. H_2L^1 координируется атомами азота азометиновых фрагментов, а также атомами серы тиольной и тионной групп, апикальное положение занимает атомы серы тионной группы второй молекулы лиганда. В случае H_2L^2 координация лиганда происходит за счёт атомов азота пиридинового и азометинового фрагментов, атома серы тионного фрагмента первой молекулы лиганда, а также атома азота азометинового фрагмента и атомы серы тиольного фрагмента второй молекулы лиганда. Координационный узел представляет собой квадратную пирамиду и искажённую тригональную призму соответственно.



Молекулярное строение комплексов Cu(II)

Для изучения потенциальных механизмов действия синтезированных металлохелатов на раковые клетки был проведен молекулярный докинг с использованием программного обеспечения MOE 2024.06. В качестве биологических мишеней были использованы белок VEGFR-2 (PDB: 4ASD). Значения энергий связывания комплексов с VEGFR-2 находятся в диапазоне от - 6,66 до - 7,23 ккал/моль, а с молекулой ДНК – от - 6,93 до - 8,52 ккал/моль, что свидетельствует о способности полученных комплексных соединений ингибировать белок VEGFR-2, отвечающий за пролиферацию и ангиогенез раковых клеток. Установлено, что наличие гетероциклического фрагмента в дикарбонильном фрагменте увеличивает энергию связывания.

ANTIPYRINE COMPLEXES OF COBALT(II)-, ZINC(II) PERCHLORATES AND NICKEL(II) DIODOIODATE(I): SYNTHESIS AND CRYSTAL STRUCTURE

**N.S. Rukk¹, N.S. Kabernik², A.S. Mostovaya³, G.A. Buzanov³, V.A. Lazarenko⁴,
A.S. Kubasov³, G.A. Davydova⁵**

¹*Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow 125047, Russia*

²*Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, RTU MIREA, Moscow 119571, Russia*

³*Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, RAS, Moscow 119071, Russia*

⁴*National Research Center "Kurchatov Institute", Moscow 123182, Russia*

⁵*Institute of Theoretical and Experimental Biophysics, RAS, 142290 Pushchino, Moscow Region, Russia*

roukkn@inbox.ru

The need to reduce toxic side effects and expand the spectrum of action of platinum-based drugs has led to consideration of the anticancer potential for complex compounds of transition metals with bioactive ligands, since these complexes are of special interest as promising anticancer drugs of a new generation [1, 2].

The present work is devoted to synthesis and determination of structure and properties for complex compounds $[M(AP)_6]X_2$ ($M = Co, Zn$ $X = ClO_4$ (**1**, **2**), Ni $X = [I(I)_2]$ (**3**)), (AP is antipyrine) in comparison with a preliminary studied $[Cu(AP)_5](ClO_4)_2$ (**4**) [3]. The target compounds were prepared from $M(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$, ($M = Co$ (**1**), Zn (**2**), Ni (**3**)) and a ligand taken in a molar ratio of $M : AP = 1:2$ in ethanol (for **1**, **2**) or water-ethanol solution (1:1 in vol.) (for **3**). Compound (**3**) was obtained by subsequent ion-exchange reaction with potassium iodide taken in a twofold molar excess. Powder-, single crystal XRD analysis, IR-, ESI-spectroscopy data were applied for the prepared complexes identification. The compounds (**1**, **2**) are crystalized in a trigonal system (sp. gr. $P-3$): $a = b = 13.9467(9)$, $c = 9.4863(7)$ Å, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$, $Z = 1$, $V = 1597.98(19)$ Å³ (**1**); $a = b = 13.910(2)$, $c = 9.4680(19)$ Å, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$, $Z = 1$, $V = 1586.6(6)$ Å³ (**2**). The compound (**3**) is crystalized in a monoclinic system (sp. gr. $P2_1/n$, $a = 9.1997(7)$, $b = 23.633(2)$, $c = 16.8781(16)$ Å, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 98.626(3)^\circ$, $Z = 2$, $V = 3628.1(5)$ Å³). It should be underlined that the compound composition and structure, and the respective coordination number are a function of a transition metal ionic radius in the order Co, Ni, Cu, Zn . Detailed studies on the compounds bioactivity are in progress.

1. Rukk N.S., Buzanov G.A., Kabernik N.S., Kuzmina L.G., Efimov N.N., Shamsiev R.S., Lazarenko V.A., Ivanova T.V., Kozhukhova E.I., Belus S.K., Retivov V.M. and Ivanova A.I. Specific features of copper(II) chloride complexes with caffeine: Synthesis, Structure, DFT calculations // *Inorg. Chim. Acta.* 2024., vol. 566., article ID 122007. DOI: 10.1016/j.ica.2024.122007

2. Rukk N.S., Albov D.V., Shamsiev R.S., Mudretsova S.N., Davydova G.A., Sadikov G.G., Antsyshkina A.S., Kravchenko V.V., Skryabina A.Yu., Apyrshko G.N., Zamalyutin V.V. and Mironova E.A. Synthesis, X-ray crystal structure and cytotoxicity studies of lanthanide(III) iodide complexes with antipyrine // *Polyhedron.* 2012., vol. 44., pp. 124–132. DOI: 10.1016/j.poly.2012.06.075

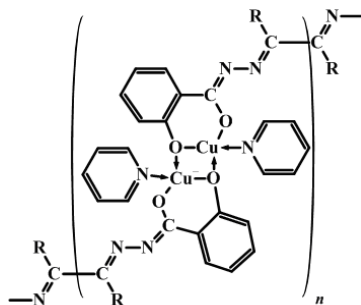
3. Rukk N.S., Buzanov G.A., Kabernik N.S., Kuzmina L.G., Davydova G.A., Efimov N.N., Shamsiev R.S., Belus S.K., Kozhukhova E.I., Retivov V.M. and Ivanova T.V. Copper(II) perchlorate complexes with antipyrine: synthesis, structure, cytotoxicity and DFT calculations // *Mend. Comm.* 2022., vol. 32., no. 1., pp. 123–125. DOI: 10.1016/j.mencom.2022.01.040

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕДИ(II) С БИС(САЛИЦИЛОИЛ)ГИДРАЗОНАМИ НА ОСНОВЕ ГЛИОКСАЛЯ И ДИМЕТИЛГЛИОКСАЛЯ

Д.Д. Войнович, Е.А. Сарнит

Институт биохимических технологий, экологии и фармации (структурное подразделение) ФГАОУ ВО «Крымский федеральный университет имени В.И. Вернадского», г. Симферополь, Российская Федерация
easarnit@mail.ru

Биядерные комплексы меди(II) проявляют каталитическую активность, обусловленную кооперативным взаимодействием двух ионов металла: комплексы с основаниями Шиффа на основе дигидразидов 1,1,1-трифторпентандиона-2,4 катализируют реакцию окисления оксида углерода(II) [1]; также показано, что подобные системы служат моделями активных центров природных ферментов [2]. Для синтеза комплексов меди(II) использованы пролиганды – бис(салицилоил)гидразоны, полученные взаимодействием гидразида салициловой кислоты и избытка диальдегида – этандиоля (глиоксаля) или α -дикетона – бутандиона (диметилглиоксаля); получены N,N'-этан-1,2-диилиден-бис(2-гидроксibenзгидразид) (H_4L^1) и N,N'-бутан-2,3-диилиден-бис(2-гидроксibenзгидразид) (H_4L^2) соответственно. Соединения идентифицированы по данным элементного анализа, масс-спектрометрии и ИК-спектроскопии. Для H_4L^1 : найдено, %: C – 58,32; H – 4,48; N – 18,01; для $C_{16}H_{14}N_4O_4$; вычислено, %: C – 58,90; H – 4,29; N – 17,18; для H_4L^2 : найдено, %: C – 61,11; H – 5,12; N – 15,96; для $C_{18}H_{18}N_4O_4$; вычислено, %: C – 61,02; H – 5,08; N – 15,82. ESI⁺-MS m/z : 326,54 [M + H], рассчитано для $C_{16}H_{14}N_4O_4$ – 326,22; ESI⁺-MS m/z : 354,47 [M+H], рассчитано для $C_{18}H_{18}N_4O_4$ – 354,26. Комплексы меди(II) отвечают составу $[Cu_2L(Py)_2]_n$: представляют собой мелкокристаллические вещества тёмно-коричневого цвета, нерастворимые в воде, этаноле и хлороформе, малорастворимые в бензоле и толуоле в смеси с пиридином; состав определён по данным элементного анализа и термогравиметрии, способ координации бис(салицилоил)гидразонов определен по данным ИК-спектроскопии. Комплексам предложено полимерное биядерное строение (см. рисунок):



Основные полосы поглощения (ν , см⁻¹) в ИК-спектрах соединений $[Cu_2L^1(Py)_2]_n$ (R – H, комплекс 1) 1598 ($\nu(>C=N-N=C<)$), 1550 ($\nu(-C(O^-)=N-)$), 1250 ($\nu(C-O_{\text{фен.}})$). $[Cu_2L^2(Py)_2]_n$ (R – CH₃, комплекс 2) 1600 ($\nu(>C=N-N=C<)$), 1555 ($\nu(-C(O^-)=N-)$), 1246 ($\nu(C-O_{\text{фен.}})$).

1. Олексенко Л.П. Каталитическая активность биядерных комплексов меди(II) с ацилгидразонами трифторацетилацетона в реакции окисления CO / Олексенко Л.П., Зуб В.Я., Шульгин В.Ф., Кузьмич И.В., Мельникова Е.Д. // Украинский химический журнал. 2005., Т. 71., № 8., С. 92-96.

2. Akatyev N.V. Chan-Evans-Lam C-N Coupling Promoted by a Dinuclear Cu(II) Complex. Catalytic Performance and Some Evidence for the Mechanism of CEL Reaction Obviating Cu(III)/Cu(I) Cycle // ChemCatChem. 2020., V. 12 (11), P. 3010-3021.

STRUCTURAL CHARACTERIZATION OF CERIUM(III) TETRAKIS β -DIKETONATE COMPLEXES CONTAINING AMINOBENZIMIDAZOLE DERIVATIVES

F.F. Fayzullaeva¹, B.Yu. Ruzieva^{1,3}, Sh.Sh. Daminova^{1,2}

¹*Uzbekistan-Japan Innovation Center of Youth, Tashkent, Uzbekistan*

²*National University of Uzbekistan, Tashkent, Uzbekistan*

³*Alfraganus University of Uzbekistan, Tashkent, Uzbekistan*
ffayzullayeva98@gmail.com

Lanthanide coordination compounds are attracting great attention due to their unique photophysical properties and wide range of applications [1]. β -Diketonate ligands are among the most widely used ligands in luminescent lanthanide complexes due to their strong chelating ability and the efficiency of the energy transfer from the ligand to the lanthanide ion [2].

In this work, the crystal structures of two tetrakis cerium(III) complexes containing 2-thenoyltrifluoroacetone (TTFA) and different benzimidazole derivatives, $\text{Ce}(\text{TTFA})_4\text{MAB}$ and $\text{Ce}(\text{TTFA})_4\text{ABI}$, were analyzed. In both compounds, the Ce^{3+} ion is coordinated by four bidentate TTFA ligands through eight oxygen donor atoms, with a coordination number of eight. The coordination polyhedron around the metal center is described as a distorted square antiprism.

There are differences between the two structures in the outer coordination sphere. In the $\text{Ce}(\text{TTFA})_4\text{MAB}$ complex, the 2-amino-1-methylbenzimidazolium cation (MABH^+) is protonated and located outside the coordination sphere. It serves as a counterion and compensates for the negative charge of the anionic $[\text{Ce}(\text{TTFA})_4]^-$ fragment. The $\text{Ce}(\text{TTFA})_4\text{ABI}$ complex maintains the same anionic $[\text{Ce}(\text{TTFA})_4]^-$ core and eight-coordinate square-antiprismatic geometry. However, unlike the MAB analogue, a crystallization water molecule forms hydrogen-bonding bridges between the aminobenzimidazolium cation and the carbonyl oxygen atoms of the TTFA ligands. Although both complexes share the same $\text{Ce}(\text{TTFA})_4$ structural core, the different auxiliary ligands result in different supramolecular structures. The protonated MAB cation acts as a charge-balancing outer-sphere cation, and the protonated ABI cation forms a hydrogen bond through a bridging water molecule.

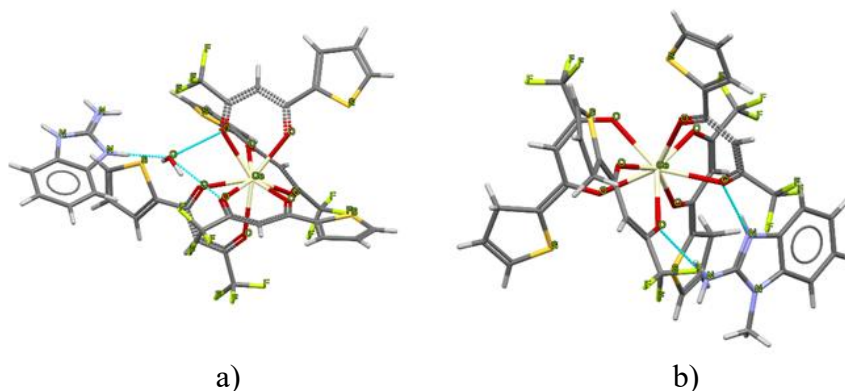


Fig. Molecular structures of the cerium (III) tetrakis (TTFA) complexes containing (a) aminobenzimidazolium hydrate and (b) 2-amino-1-methylbenzimidazolium.

1. Bünzli J. C. G. Lanthanide luminescence for biomedical analyses and imaging //Chemical reviews. – 2010. – T. 110. – №. 5. – C. 2729-2755.

2. Wang K. Z. Lanthanides: β -Diketonate Compounds //Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry. – 2011.

КОМПЛЕКСЫ МЕДИ

С 3,5-ДИ-ТРЕТ-БУТИЛ-1,2-БЕНЗОХИНОН-1-МОНОКСИМОМ НА ПУТИ
К ГЕТЕРОПОЛИЯДЕРНЫМ СОЕДИНЕНИЯМ ТИПА Cu-Ln*Е.О. Черняева, В.И. Казачкова, С.Н. Любченко, И.Н. Щербаков**Южный федеральный университет, г. Ростов - на - Дону, Россия**ekichigina@sfsedu.ru*

Гетерометаллические 3d-4f координационные соединения, в частности комплексы типа Cu-Ln, привлекают значительный интерес как молекулярные магнетики, в том числе мономолекулярные магниты (SMM), и как основа люминесцентных и магнитокалорических материалов. Сочетание парамагнитного иона Cu(II) с сильно анизотропными ионами Ln(III) (Tb, Dy) при подходящей геометрии обменных каналов способно приводить к медленной релаксации намагниченности молекулярного происхождения. Продуктивной стратегией направленного построения таких соединений является метод «металлолиганда»: на первой стадии формируют устойчивый комплекс меди(II) с полидентатным лигандом, несущим периферийные донорные атомы, который затем связывает оксофильный ион Ln(III). Особенно удобны в этом отношении оксимные лиганды, диатомный мостик которых {Cu-N-O-Ln} эффективно связывает 3d- и 4f-центры и передаёт магнитный обмен между ними. Перспективным развитием этого направления представляется применение стерически затруднённых редокс-активных *o*-хинонмонооксимов. 3,5-Ди-трет-бутил-1,2-бензохинон-1-монооксим (HL) сочетает хелатирующий N,O-донорный узел с периферийными атомами кислорода, потенциально пригодными для образования оксимных мостиков к оксофильному иону Ln(III). Хелатообразование HL и родственных *o*-хинонмонооксимов с ионами Cu(II) и другими 3d-металлами установлено ранее [1, 2], тогда как их гетерометаллические производные с лантаноидами практически не описаны; примеры комплексов Ln с редокс-активными лигандами в целом немногочисленны [3]. Цель работы - синтез комплексов меди(II) с 3,5-ди-трет-бутил-1,2-бензохинон-1-монооксимом и их использование в качестве «металлолигандов» - строительных блоков для направленного получения гетерополиядерных соединений типа Cu-Ln (Ln = Dy, Tb). Взаимодействием соли меди(II) с HL в присутствии триэтиламина (NEt₃) получен и выделен моноядерный комплекс меди CuL₂. Состав и строение комплекса установлены методами ИК-спектроскопии и электронной спектроскопии поглощения. Полученный комплекс меди испытан в качестве строительного блока для сборки гетерометаллических соединений Cu-Dy. Реакции проводили как при взаимодействии выделенного комплекса меди с солью диспрозия(III), так и в условиях совместного смешения CuCl₂·2H₂O, DyCl₃·6H₂O, HL и NEt₃ в смеси метанол/ацетонитрил (5:1), при систематическом варьировании мольного соотношения реагентов. Установлено, что соотношение Cu:Dy = 3:1 приводит к выделению исключительно соединений меди. Введение избытка лантаноида (соотношения Cu:Dy:HL = 1:1:2 и 1:2:2) также не привело к образованию гетерометаллического продукта. По данным масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS) выделяемые окрашенные продукты не содержали диспрозий в значимых количествах и отвечали преимущественно соединениям меди. Дальнейшая работа направлена на реализацию металлолигандного подхода в неводных малополярных средах, введение вспомогательных мостиковых лигандов для связывания Cu- и Ln-центров. Ключевой задачей остаётся выделение монокристаллов, пригодных для рентгеноструктурного исследования.

1. Kasumov V.T., Taş E., Kartal I., Uzun F., Köksal F., Çukurovalı A. // J. Coord. Chem. 2001. V. 52. № 3. P. 207–227.

2. Krotkii I.I., Shcherbakova E.Yu., Lyubchenko S.N., Efimov N.N., Kiskin M.A., Lazarenko V.A., Knyazev P.A., Kubrin S.P., Borodkin G.S., Shcherbakov I.N. // Polyhedron. 2024. V. 251. Art. 116876.

3. Sinitsa D.K., Akimkina D.P., Sukhikh T.S., Konchenko S.N., Pushkarevsky N.A. // Russ. J. Coord. Chem. 2024. V. 50. № 1. P. 73–84.

СПЕКТРОСКОПИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

СЕКЦИЯ

**ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ КООРДИНАЦИОННЫХ
СОЕДИНЕНИЙ**

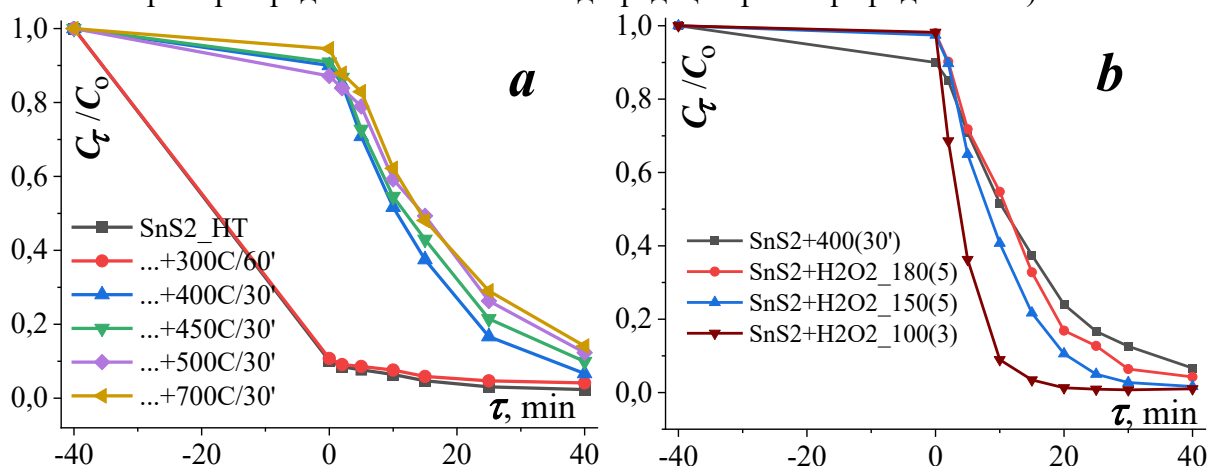
ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МОДИФИЦИРОВАННОГО SnO_2 , ПОЛУЧЕННОГО ОКИСЛЕНИЕМ ДИСУЛЬФИДА

Э.А. Бикяшев, А.С. Михейкин

Южный федеральный университет, г. Ростов-на-Дону, Россия
eakyashev@yandex.ru

Дисульфид получен гидротермально по реакции между SnCl_4 (в качестве прекурсора использован пентагидрат) и тиомочевинной. Полученная фаза рентгенографически представляла собой SnS_2 , однако по данным рамановской и мессбауэровской спектроскопии в ней обнаружено ~25 % сильно дефектного SnO_2 .

Окисление выполнено двумя способами: постадийные изотермические выдержки в воздушной атмосфере и избытком раствора H_2O_2 в гидротермальных условиях (180-150-120 °C). Обжиг на воздухе выявил в SnS_2 адсорбированную серу: экзотермический пик в интервале 240-340 °C, сопровождающийся потерей массы (~7 %). Экзотермическая потеря массы в интервале 370-540 °C сопровождается полным окислением SnS_2 и формированием структуры оксида. Сульфид характеризуется очень высокими адсорбционными свойствами в отношении преимущественно катионных красителей (метиленовый синий – МС и родамин В – RhB), в то же время адсорбция анионной формы метилоранжа (МО) меньше почти на порядок. После окисления сульфидной формы адсорбционная способность резко уменьшается, каталитическая активность в отношении модельных загрязнителей постепенно несколько падает (на рисунке 1 в качестве примера представлена кинетика деградации раствора родамина В).



Кинетика деградации RhB под УФ облучением (254 нм) в присутствии SnS_2 и продуктов его прогрева на воздухе (a), а также продуктов окисления SnS_2 в растворе H_2O_2 в сравнении с оксидом, полученным при окислении SnS_2 при 400 °C (b).

Гидротермальная обработка сульфида в растворе перекиси дает более эффективные в фотокаталитическом плане материалы, особенно при низкотемпературном окислении. По фазовому составу они представляют собой слабо окристаллизованный SnO_2 , но при низкотемпературных вариантах окисления (150 °C и ниже) методами рентгеновской дифракции и рамановской спектроскопии в них обнаруживается элементарная сера. Растущая каталитическая активность (рис. b), видимо, может быть связана с образованием полупроводниковых гетероструктур S/ SnO_2 , что позволяет повысить время жизни фотоиндуцированных носителей заряда. Исследовано фотокаталитическое разложение разнообразных красителей и фармпрепаратов при их облучении в УФ- и видимом диапазоне в присутствии S/ SnO_2 .

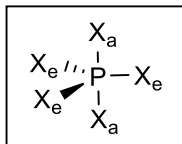
ХИРАЛЬНЫЕ ГИДРОФОСФОРАНОВЫЕ ПРЕЛИГАНДЫ В КООРДИНАЦИИ И КАТАЛИЗЕ

К.Н. Гаврилов, А.И. Луканьков, И.Д. Фирсин

Рязанский государственный университет имени С. А. Есенина, г. Рязань, Российская Федерация
rsu.chem@gmail.com

Существующие методы асимметрического металлокатализа, несмотря на прогресс, сталкиваются с серьезными фундаментальными ограничениями, поскольку часто требуют использования дорогих и дефицитных хиральных лигандов, а также демонстрируют недостаточную универсальность и селективность при синтезе функционализированных молекул. Критическим вызовом является разработка нового поколения нетривиальных фосфорсодержащих индукторов хиральности, способных обеспечивать высокую активность и энантиоселективность.

Многообещающе выглядят хиральные гипервалентные соединения фосфора, поскольку они обладают уникальными стерическими и электронными свойствами, а также реакционной способностью. Фосфорорганические производные, оптическая активность которых обусловлена наличием атома фосфора в центре тригональной бипирамиды, являются фосфоранами (см. рисунок 1).



Общая формула фосфорсодержащей тригональной бипирамиды.

Перспективным является привлечение доступных и модульных гипервалентных соединений фосфора – хиральных гидрофосфоранов (ГФ). На первый взгляд, в структуре ГФ отсутствуют потенциальные донорные центры – атом фосфора не располагает неподеленной электронной парой, а неподеленные электронные пары атомов азота или кислорода должны быть делокализованы. Однако именно эти соединения являются наиболее вариabельными фосфорсодержащими прелигандами, способными к *P*-, *N*-, *P*, *N*- и *P*, *O*- координации. ГФ можно с полным основанием назвать парадоксальными аддендами: формально не способные связывать кислоты Льюиса, они демонстрируют широкий спектр координационных возможностей.

Ключевыми преимуществами энантиоселективного аллильного замещения, в первую очередь *Pd*-катализируемого, являются универсальность, высокая толерантность к широкому спектру функциональных групп в структуре субстратов, вариabельность типов образующихся связей и мягкие условия реакций. Кроме того, наличие *C=C* связи в полученных продуктах позволяет проводить их дальнейшую модификацию разнообразными способами. В свою очередь, *Rh*-катализируемое гидрирование характеризуется соответствием принципу экономии атомов, большим разнообразием используемых субстратов и отсутствием побочных продуктов.

Рассмотрены пути использования металлокомплексных каталитических систем на основе ГФ в эффективных энантиоселективных *Pd*- и *Rh*-катализируемых превращениях.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 26-13-00295, <https://rscf.ru/>.

НОВЫЕ РУТЕНИЕВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ГИДРИРОВАНИЯ
НИТРОФЕНОЛОВ

А.С. Ложкин, Т.Н. Кропачева

Удмуртский государственный университет, г. Ижевск, Россия

lexa.lojkin@yandex.ru

Агрегация и дезактивация нанесённых металлических наночастиц является ключевой проблемой в гетерогенном катализе. Химическое модифицирование поверхности носителя комплексообразующими лигандами позволяет создать дополнительные центры закрепления металлов, что существенно улучшает дисперсность и стабильность каталитической фазы по сравнению с исходной подложкой. В качестве модификаторов поверхности оксидных носителей могут быть использованы фосфоновые комплексоны, «якорная» группа которых образует прочные ковалентные связи М–О–Р с поверхностью, в то время как оставшиеся свободные функциональные группы могут выступать хелатирующими лигандами для ионов металлов [1].

В настоящей работе проведено сравнительное изучение каталитической активности рутения, нанесенного на поверхность анатаза (Ru/TiO_2), и анатаза, модифицированного имино- N,N -диуксусной- N -метилефосфоновой кислотой (Ru/ИДУМФ-TiO_2) и нитрил(триметиленфосфоновой) кислотой (Ru/НТФ-TiO_2). Методами ИК-спектроскопии и РФЭС установлено, что фосфоновая группа этих комплексонов образует прочную связь с поверхностью, а свободные иминодифосфоновые $-\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2)_2$ и иминодиацетатные $-\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$ фрагменты сохраняют способность к хелатированию ионов Ru(IV) . Рутениевые катализаторы были получены методом пропитки носителей раствором соли Ru(IV) , при этом восстановление ионов Ru(IV) до металла происходило в ходе самой каталитической реакции. Активность полученные рутениевые катализаторы была изучена в реакции восстановления n -нитрофенола до n -аминофенола боргидридом натрия в водных растворах при комнатной температуре. Установлено, что модификация поверхности TiO_2 приводит к росту каталитической активности: нормированная константа скорости реакции достигает $1091 \text{ мин}^{-1}\text{г}^{-1}$ для Ru/ИДУМФ-TiO_2 и $792 \text{ мин}^{-1}\text{г}^{-1}$ для Ru/НТФ-TiO_2 против $543 \text{ мин}^{-1}\text{г}^{-1}$ для Ru/TiO_2 , а частота оборотов возрастает со 152 (Ru/TiO_2) до 299 ч^{-1} (Ru/ИДУМФ-TiO_2) и 212 ч^{-1} (Ru/НТФ-TiO_2). Причиной увеличения активности может быть меньший размер частиц металлического рутения на модифицированной поверхности, установленный по данным СЭМ. Катализаторы на модифицированном носителе сохраняют активность в течение нескольких последовательных циклов, демонстрируя более высокую стабильность по сравнению с системой на исходном TiO_2 . Таким образом, координационная гетерогенизация металлов через поверхностно-привитые комплексоны является эффективным методом создания активных и устойчивых катализаторов. Разработанный нами подход – двухстадийный синтез, включающий модифицирование носителя комплексообразующими лигандами с последующим закреплением иона металла-катализатора, отличается от другого часто используемого в катализе метода – непосредственной гетерогенизации на поверхности металлокомплекса.

1. Кропачева Т.Н., Ложкин А.С., Гильмутдинов Ф.З., Алалыкин А.С., Закирова Р.М. Диоксид титана, химически модифицированный фосфоновым комплексоном, как новая подложка для получения металлокатализаторов // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2026., Т. 62., №3., С. 333-345.

ЭФФЕКТ ЗАМЕЩЕНИЯ ЦИРКОНИЯ НА ГАФНИЙ В МОНОЗАМЕЩЕННОМ ПОЛИОКСОВОЛЬФРАМАТЕ СТРУКТУРЫ КЕГГИНА НА ЕГО КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ В РЕАКЦИЯХ СЕЛЕКТИВНОГО ЖИДКОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ

С.М. Мариковская, Н.В. Максимчук, О.А. Холдеева

Институт Катализа им. Г.К. Борескова, г. Новосибирск, Россия

s.marikovskaya@g.nsu.ru

Полиоксометаллаты (ПОМ) – перспективные катализаторы окисления благодаря своей полностью неорганической оксидоподобной структуре, обеспечивающей устойчивость к окислению и возможность настройки их свойств на молекулярном уровне. Ранее было показано, что димерный Zr-замещенный полиоксовольфрамат структуры Кеггина $(\text{Bu}_4\text{N})_8\{\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Zr}(\mu\text{-OH})(\text{H}_2\text{O})\}_2$ (Zr-ПОМ) является высокоэффективным катализатором эпоксирирования алкенов водным H_2O_2 [1]. В продолжение этого исследования интересно было изучить влияние замены Zr(IV) на Hf(IV) на каталитическую активность, поскольку, несмотря на обилие описанных Hf-ПОМ, их применение в каталитическом окислении ограничено единичными примерами. Поэтому целью работы является синтез и характеристика Hf-аналога Zr-ПОМ, оценка его каталитических свойств в окислении алкенов и сульфидов, а также установление природы активных интермедиатов.

$(\text{Bu}_4\text{N})_{7.5}\text{Na}_{0.5}\{\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Hf}(\mu\text{-OH})(\text{H}_2\text{O})\}_2$ (Hf-ПОМ) был синтезирован аналогично Zr-аналогу [1] и охарактеризован элементным анализом, ИК-, ЯМР- и ЭСИ-МС. Показано, что замена Zr на Hf ускоряет окисление терминальных алкенов (октен-1, гексен-1, стирол) в 2–4 раза при сохранении высокой селективности по эпоксидам, для циклических олефинов ускорение менее выражено или отсутствует. Кажущаяся энергия активации для Hf-ПОМ (10,9–11,0 ккал/моль) оказалась ниже, чем для Zr-ПОМ (11,2–14,1 ккал/моль) в области избытка H_2O_2 , что указывает на более легкий перенос кислорода от активной Hf-пероксочастицы к субстрату, вероятно, из-за большей оксофильности и кислотности по Льюису Hf(IV) центров.

Данные ^{31}P ЯМР, ИК-НПВО свидетельствуют о преимущественном образовании мономерных пероксочастиц из Hf-ПОМ при взаимодействии с H_2O_2 , тогда как для Zr-ПОМ характерно сосуществование димерных и мономерных пероксоформ. Выделенные Hf-пероксочастицы проявляют более высокую реакционную способность в стехиометрическом окислении октена-1 и лимонена, что коррелирует с результатами каталитических экспериментов.

Таким образом, замена циркония на гафний в димерном ПОМ структуры Кеггина существенно повышает каталитическую активность в эпоксирировании алкенов за счёт изменения природы и реакционной способности активных пероксочастиц. Полученные результаты открывают новые возможности для дизайна эффективных ПОМ-катализаторов селективного окисления органических субстратов.

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

1. Maksimchuk N.V. Tuning reactivity of Zr-substituted Keggin phosphotungstate in alkene epoxidation through balancing H_2O_2 activation pathways: unusual effect of base // *Inorganic Chemistry*. 2023., T. 62., C. 18955-18969.

DEVELOPMENT OF A SORPTION SPECTROSCOPIC METHOD FOR THE DETERMINATION OF CHROMIUM AND ZINC IONS IN ENVIRONMENTAL OBJECTS

Azimova Dilafruz Akmal kizi

National University of Uzbekistan (Tashkent, Republic of Uzbekistan)

azimovadilafruz1902@gmail.com

In the context of rapid industrialization and urbanization, ecosystem pollution with heavy metals has acquired the scale of a global environmental crisis. The growth of man-made waste leads to an uncontrolled accumulation of metal ions in soils and water bodies. However, the introduction of standard highly sensitive analysis methods such as atomic absorption spectrometry (AAS) or inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) is limited for many laboratories due to the high cost of equipment, the complexity of sample preparation and the need to attract highly qualified personnel. Environmental pollution by heavy metals is one of the most pressing problems of modern analytical chemistry and ecology. Zinc and chromium ions are widely distributed in wastewater, industrial waste, and natural sites. [1-2]

Chromium(VI) and chromium(III) compounds with high toxicity and carcinogenic properties are particularly dangerous today. In this regard, there is a need to develop sensitive, selective and accessible methods for their determination, as well as to develop a sensitive sorption spectroscopic method for the determination of Zn(II) and Cr(III) ions in environmental objects. The most promising are spectrophotometric methods using organic reagents, in particular azoreagents capable of forming stable colored complexes of metal ions. Silk fibroin fiber was used as a sorbent, pre-washed with distilled water and hydrochloric acid solution (0.01-0.05 M), followed by washing to a neutral pH value. Standard solutions of Cr(III) and Zn(II) ions with a concentration of 1000 mg/l were prepared by dissolving $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ in distilled water, followed by bringing the volume to the mark in measuring flasks. Working solutions were obtained by sequential dilution. A sample of sorbent weighing 0.2000 g was placed in a 50 ml glass. The sorption of metal ions was carried out under static conditions at optimal pH values of the medium (pH 5-6) and a contact time of 5-10 minutes. After sorption, colored complexes were formed using spectrophotometric reagents — methylthymol blue and alizarin red. The optical density was measured by the spectrophotometric method in the visible region of the spectrum at the appropriate wavelengths. For quantitative analysis, calibration graphs of the dependence of optical density on concentration were constructed. The method is based on the formation of colored complexes of metal ions with azoreagents and obeys the Bouguer–Lambert–Beer law: $A = \varepsilon \cdot l \cdot C$ where: A is the optical density, ε is the molar absorption coefficient, l is the thickness of the cuvette, C is the concentration of the substance. [3–6]

Table

Conditions for the determination of Cr and Zn ions

Metal	Cr(III)	Zn(II)
Reagent	Alizarin Red-(S)	Methylthymol Blue
pH/Conditions	5–6	5–7
λ_{max} , nm	520–580	600–630
Sorption time, t/min	5–10	5–10
Sorbent (carrier)	Natural Silk Fibroin Fiber	Natural Silk Fibroin Fiber

It is shown that the use of natural silk fibroin fiber as a sorbent (carrier) ensures effective extraction of chromium and zinc ions from solutions. The high sorption capacity is due to the presence of functional groups ($-\text{NH}_2$, $-\text{COOH}$) capable of interacting with metal ions. It is established that the sorption efficiency depends on the pH of the medium, the contact time and

the nature of the reagent. Optimal sorption conditions are observed in a slightly acidic and neutral environment. The use of methylthymol blue allows the determination of both zinc and chromium ions, which makes this reagent universal. At the same time, the use of alizarin red-(C) provides a higher sensitivity in the determination of chromium. Comparative analysis has shown that the proposed sorption spectroscopic method is inferior in sensitivity to instrumental methods (ICP-MS, AAS), however, it has a number of advantages, including simplicity, accessibility and the possibility of use in rapid analysis. The method can be used for environmental monitoring of natural and wastewater, as well as for the analysis of man-made waste. Further research may be aimed at modifying the sorbent and expanding the range of elements defined as toxic and heavy metals in environmental objects, including waste.

1. Ivanov V.M. Analytical chemistry of heavy metals, Moscow: Khimiya Publ., 2020.
2. Lurie Yu.Y. Handbook of analytical chemistry. – M.: Chemistry, 2018.
3. Zhao Y., Han G. Rapid spectrophotometric determination of chromium(III) // *Talanta*. – 1994. – Vol. 41. – P. 123–130. DOI: 10.1016/0039-9140(93)E0043-D
4. Ameer H.A.H. Spectrophotometric determination of Zn(II) and Cr(III) using azo reagent // 2022.
5. Nasiriddinovich T.J. Spectrophotometric determination of zinc(II) using azo reagents // 2024.
6. Fouad H.K. Spectrophotometric determination using chromogenic reagents // *Arabian Journal of Chemistry*. – 2016.

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ СВИНЦА И РТУТИ В ПОЧВАХ ВИНОГРАДНИКОВ
МЕТОДОМ ICP-OES*****И.Ф. Шукуруллаева, З.А. Сманова****Национальный университет Узбекистана имени Мирзо Улугбека, г. Ташкент,**Республика Узбекистан**istoda.uzb@gmail.com*

Почвы виноградников являются важнейшим компонентом агроэкосистем, от состояния которых во многом зависят качество и безопасность сельскохозяйственной продукции. Загрязнение почв тяжелыми металлами, в частности свинцом (Pb) и ртутью (Hg), представляет серьезную экологическую и санитарно-гигиеническую проблему, поскольку данные элементы способны накапливаться в растениях и поступать в пищевую цепь человека. В связи с этим особую актуальность приобретает применение современных высокочувствительных аналитических методов для определения содержания токсичных элементов в объектах окружающей среды.

Целью настоящего исследования являлось определение содержания свинца и ртути в почвах виноградников методом оптической эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (ICP-OES).

Пробоподготовку осуществляли методом микроволновой минерализации с использованием концентрированной азотной кислоты и перекиси водорода. После охлаждения минерализаты количественно переносили в мерные колбы и доводили до метки деионизированной водой. Определение содержания элементов выполняли на спектрометре PerkinElmer Avio-200 ICP-OES с использованием стандартных растворов для построения градуировочных зависимостей. Измерения проводили по аналитическим линиям Pb 220,353 нм и Hg 253,652 нм.

В исследованном образце почвы виноградника содержание свинца составило 1,2311 мг/кг, а содержание ртути — 0,0125 мг/кг. Полученные результаты характеризуют содержание исследуемых токсичных элементов в анализируемом образце почвы. Метод ICP-OES характеризуется высокой чувствительностью, хорошей воспроизводимостью результатов и возможностью одновременного определения нескольких элементов, что делает его эффективным инструментом экологического мониторинга почв сельскохозяйственного назначения. Таким образом, метод ICP-OES является надежным, точным и высокопроизводительным методом определения тяжелых металлов в почвах. Полученные результаты могут служить основой для экологического мониторинга почв виноградников, оценки качества сельскохозяйственных земель и контроля экологической безопасности продукции виноградарства.

1. Al-Juhaymi F. et al. Environ. Monit. Assess. 2023, 195, 1370. DOI: 10.1007/s10661-023-12025-8.
2. Hou X., Amas R.S., Jones B.T., Donati G.L. Encyclopedia of Analytical Chemistry. John Wiley & Sons, 2021. DOI: 10.1002/9780470027318.a5110.pub4.
3. Santos V. et al. J. Braz. Chem. Soc. 2024. DOI: 10.21577/0103-5053.20230112.
4. Temerdashev Z. et al. Molecules. 2024, 29, 2251. DOI: 10.3390/molecules29102251.

ПРОИЗВОДНЫЕ БИС(ПИРИД-2-ИЛ)ДИСУЛЬФИДА: СИНТЕЗ И ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ

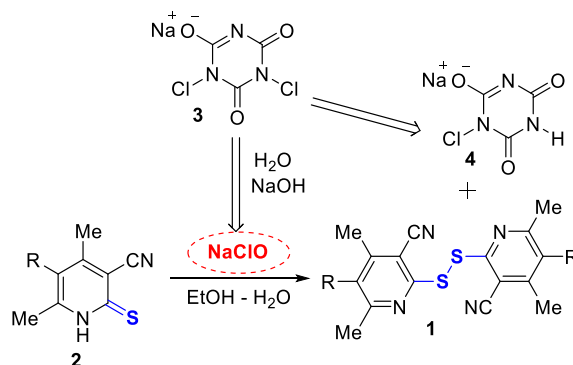
П.Г. Дахно, В.В. Доценко, А.И. Офлиди, М.А. Назаренко, Т.Р. Хагур, А.Е. Абрамова
 Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия
p.dahno@yandex.ru

Бис(пирид-2-ил)дисульфиды **1** представляют собой класс соединений, обладающих значительным практическим потенциалом. Благодаря наличию четырех донорных атомов (N,S) 2,2'-дипиридилдисульфиды могут быть использованы в качестве лигандов для получения комплексных соединений. Так, в литературе описаны координационные соединения бис(пирид-2-ил)дисульфидов с ионами ртути, кадмия, цинка, ванадия, рутения, меди(II) [1], кобальта, лантаноидов и меди(I) [2]. Одним из препаративно наиболее доступных методов получения замещенных бис(пирид-2-ил)-дисульфидов **1** является окисление доступных 2-тиоксо/2-меркаптоникотинонитрилов **2**.

Однако выбор окислителей для этой реакции в литературе ограничен и чаще всего включает использование йода в присутствии оснований, а также систем типа $\text{NaNO}_2\text{--CH}_3\text{COOH}$, DMCO--HCl [3], $\text{DMCO--CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ и $\text{H}_2\text{O}_2\text{--KOH}$.

В рамках продолжения исследований реакций окисления производных цианотиоацетамида была изучена возможность получения бис(пирид-2-ил)дисульфидов **1** из 5-алкил-4,6-диметил-2-тиоксо-1,2-дигидроникотинонитрилов **2** с использованием **3**. Установлено, что реакция 2-тиоксопиридинов **2** с дихлоризоциануратом натрия **3** в присутствии 10%-ного водного раствора NaOH в водно-спиртовой среде приводит к образованию соответствующих бис(пирид-2-ил)дисульфидов **1** (схема 1). Сложность очистки этих соединений обусловлена присутствием в реакционной смеси монохлоризоцианурата натрия **4**, который хорошо растворим в органических растворителях. Для удаления неорганических примесей требуется многократная промывка продуктов горячей водой на фильтре.

Схема



1. Kinoshita I., Wright L.J., Kubo S., Kimura K., Sakata A., Yano T., Miyamoto R., Nishioka T., Isobe K. // Dalton Trans. 2003. N 10. P. 1993

2. Niu Y., Zhang N., Hou H., Zhu Y., Tang M., Ng S. // J. Mol. Struct. 2007. Vol. 827. N 1–3. P. 195.

3. Доценко В.В., Кривоколыско С.Г. Окисление тиаминов системой DMCO--HCl : удобный и эффективный метод синтеза 1,2,4-тиадиазолов, изотиазоло[5,4-*b*]пиридинов и гетероциклических дисульфидов // ХГС. 2013. Т. 49. № 4. С. 682

COMPLEXATION STUDY OF Ag(I) WITH 1,3-BIS((2E)-3-(NAPHTHALEN-1-YLDIAZENY))-4-OXOPENTAN-2-YLIDENE) THIOUREA

R.V. Rustamov, A.E. Amrahov, T.A. Javadzade

Khazar University, Baku, Azerbaijan

Rsmrustam723@gmail.com

The present work is devoted to the study of complex formation of silver(I) with 1,3-bis((2E)-3-(naphthalen-1-ylidiazeny))-4-oxopentane-2-ylidene)thiourea by the extraction-photometric method. Different organic solvents such as chloroform, benzene, toluene, isobutanol and carbon tetrachloride were investigated in order to determine the most effective extractant for the complex of silver. It was established that isobutanol is the most efficient solvent among the studied extractants.

The reagent 1,3-bis((2E)-3-(naphthalen-1-ylidiazeny))-4-oxopentane-2-ylidene) thiourea was synthesized in two step that in the first step azo compound of 1-naphtylamine with acetyl acetone then their thiourea derivative in a Schiff base. The structure of the synthesized compound was confirmed using IR and NMR spectroscopy methods.

The optimal conditions for the complex formation of Ag(I) with the synthesized reagent were studied by the extraction-photometric method. For this purpose, absorption spectra of the extracted complexes were recorded in the pH range of 1-10. Based on the experimental results, it was established that the optimum conditions for complex formation are observed at $pH_{opt} = 3.0$ and $A_{max} = 510 \text{ nm}$.

It was found that Beer's law was obeyed in the concentration range of 0.043-5.61 $\mu\text{g/mL}$ for the metal complex. For the determination of the component ratio in the complex Job's method(1) was used and it was found that the component ratio was 1:2 for the complex.

The influence of interfering ions and masking agents on the complex formation of silver(I) was investigated. The proposed method was found to possess high sensitivity and selectivity and can be successfully applied for the photometric determination of trace amounts of silver in various analytical samples.

1. Determination of Reaction Stoichiometry by Applying Job's Method and Digital Image Processing for Precipitation Reactions. J. Chem. Educ. 2024, 101, 3, 1280–1285.<https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.3c01306>

STUDY OF COLORED COMPLEX COMPOUNDS OF ALUMINUM (III)

U.M. Abilova, A.V. Huseynova, F.M. Chiragov

Bakı Dövlət Universiteti, Bakı, Azerbaijan

u.abilova@mail.ru

Relevant issue of modern analytical chemistry is studying of highly sensitive and selective photometric methods for determination of toxic metals, especially aluminum(III). The work presentative, Al(III) ion complex obtained from of [2,2',3,4-tetrahydroxy-3'-sulfo-5'-chlorazobenzol], 8-hydroxyquinoline and suitable buffer solutions is investigated by spectrophotometric method. It has been determined that, optimal condition of formation of complex Al-R-8-HQ is $\lambda = 490$ nm, pH = 6,0. Due to its tetrabasic nature, the reagent dissociates in a four-step process. The reagent is fully dissociated at pH values exceeding 10 and it exits in the form of R^{4-} . Maximum absorption of $4 \cdot 10^{-5}$ mol/L reagent for this form is observed in $\lambda = 424$ nm wavelength. In comparison with absorption spectra of reagent and heteroligand systems, this parameter confirms occurrence of a significant bathochromic shift and the formation new stable complex. The complex was obtained once all the reagent solutions were mixed and its optical density maintains for 2 hours. Molar absorptivity of Al-R and Al-R-8-HQ is determined accordingly, 3000 and 17000. For learning of composition of complex Starik-Barbanel method is used. According to the obtained results, ratio of Al-R-8-HQ is as 1:1:2 (Al:R = 1:2). This ratio is essential for explanation of structure and coordination properties of the complex. At the final stage of the research, the linear range of the Beer-Lambert law (0,054 mkq/ml-1,08 mkq/ml) is determined.

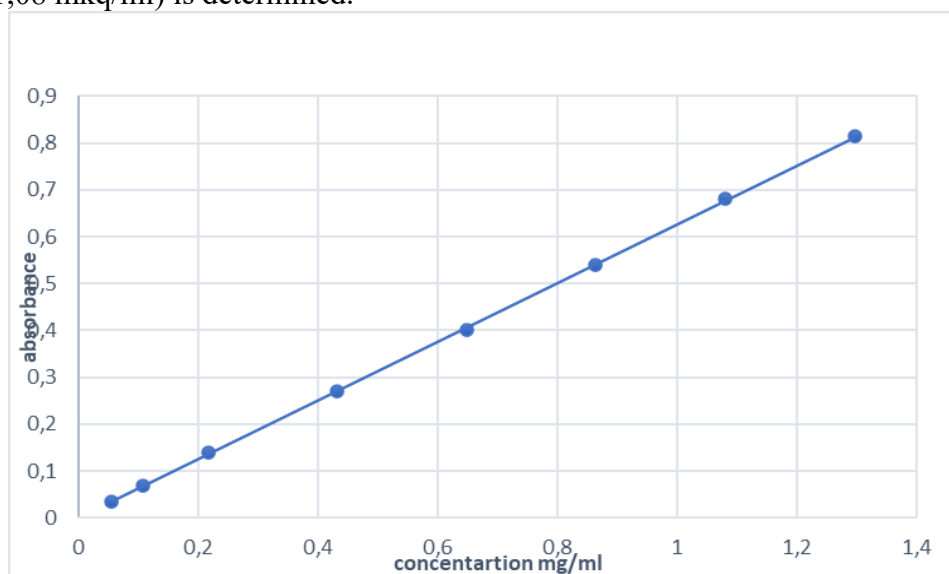


Fig. Calibration graph showing the dependence of absorbance on Al (III) concentration. Cal = $1 \cdot 10^{-3}$ M, CR = $1 \cdot 10^{-3}$ M, C8-HQ = $1 \cdot 10^{-2}$ M, Val = 1 ml, VR = 2.0 ml, VFlask = 25 ml, l = 1.0 sm, background = R+8-HQ+pH6

Also effect of cation and masking agent on formation of complex is investigated. Experimental results demonstrate that the proposed method can be successfully applied to photometric determination of aluminum in complex composition object.

SYNTHESIS OF A PHOSPHATE-MODIFIED CHITOSAN SORBENT AND EVALUATION OF ITS Li⁺ SORPTION PROPERTIES

U.R. Akhmedova, N.X. Qutlimurotova

*National University of Uzbekistan named after Mirzo Ulugbek, Tashkent, Uzbekistan
umidaakhmedova42@gmail.com*

The contamination of water resources and the increasing demand for lithium have stimulated the development of environmentally friendly and highly selective sorbents for the recovery of Li⁺ ions from saline waters and industrial solutions. Chitosan, a natural polysaccharide containing amino and hydroxyl functional groups, is an effective biosorbent [1]; however, its chemical and mechanical stability can be improved by phosphate modification [2]. Recent studies have demonstrated that chitosan-based LiMn₂O₄ and HMO composites exhibit high selectivity for lithium-ion separation, along with high adsorption capacity and good regeneration properties [3,4]. In this study, a phosphate-modified chitosan sorbent was synthesized and its Li⁺ sorption properties were evaluated.

The sorbent was synthesized by modifying 1.0 g of chitosan with 2 mL of 85% phosphoric acid, 4 mL of tetraethyl orthosilicate (TEOS), and a polystyrene solution in acetone. After washing, filtration, and drying, the functional groups were characterized by differential potentiometric titration. The sorbent contained 18.32% HPO₄²⁻ and 35.12% H₂PO₄⁻ groups, confirming the successful incorporation of phosphate groups into the chitosan structure. Sorption experiments were performed using 0.2 g of sorbent in Britton–Robinson buffer solutions (pH 4.01, 7.00, and 10.01) and LiOH solutions. Lithium concentrations were determined using a BWB flame photometer. Sorption was essentially independent of pH within the investigated range. For an initial lithium concentration of 1000 ppm, the residual concentration decreased to 53 ppm, corresponding to a Li⁺ removal efficiency of 94.7%.

The sorption kinetics were investigated over 1–8 h, and equilibrium was reached after approximately 6 h. The Ho–McKay pseudo-second-order model ($R^2 = 0.9999$) provided a significantly better fit than the Lagergren pseudo-first-order model ($R^2 = 0.9421$). The calculated equilibrium sorption capacity (100.31 mg g⁻¹) was in good agreement with the experimental value (99.0 mg g⁻¹), indicating that chemisorption accompanied by ion exchange is the dominant sorption mechanism.

The obtained results indicate that the synthesized sorbent is a promising material for the selective recovery of Li⁺ ions from saline waters and lithium-containing industrial solutions.

1. Gerente C., Lee V.K.C., Le Cloirec P., McKay G. Application of chitosan for the removal of metals from wastewaters by adsorption—Mechanisms and models review // *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. – 2007. – Vol. 37, No. 1. – P. 41–127.
2. Wang J., Zhuang S. Removal of various pollutants from water and wastewater by modified chitosan adsorbents // *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. – 2017. – Vol. 47, No. 23. – P. 2331–2386.
3. Ryu T. et al. Recovery of lithium ions from seawater using a continuous flow adsorption column packed with granulated chitosan–lithium manganese oxide // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2016. – Vol. 55, No. 26. – P. 7218–7225.
4. Recepoğlu Y.K. et al. Granulation of hydrometallurgically synthesized spinel lithium manganese oxide using cross-linked chitosan for lithium adsorption from water // *Journal of Chromatography A*. – 2024. – Vol. 1719. – Article 464712.

АДСОРБЦИОННЫЕ И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА SnS_2 , СИНТЕЗИРОВАННОГО В СОЛЬВОТЕРМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

Э.А. Бикяшев, А.А. Спиваков

Южный федеральный университет, г. Ростов-на-Дону, Россия

eakyashev@yandex.ru

Дисульфид олова был синтезирован в сверхкритических условиях (180°C / 24 ч) по реакциям между пентагидратом хлорида олова (IV) и тиомочевинной в одном растворе, в этаноле (EtOH), изопропанол (IPA) и трет-бутаноле (t-BuOH). Получение целевого продукта с небольшой примесью SnO_2 доказано рентгенографически (рис.1). В результате мессбауэровского исследования на ядрах ^{119}Sn примесь SnO_2 обнаружена и в фазах, синтезированных в EtOH и IPA. По интегральной ширине рефлекса (001) методом Шеррера оценены размеры областей когерентного рассеяния (приведены на рис.1 рядом с дифракционными профилями). Их величины, в целом, коррелируют с адсорбционной способностью порошков, на которую влияет и природа красителя. В работе использованы родамин Б (RhB), метиленовый синий (МС) и метилоранж (МО).

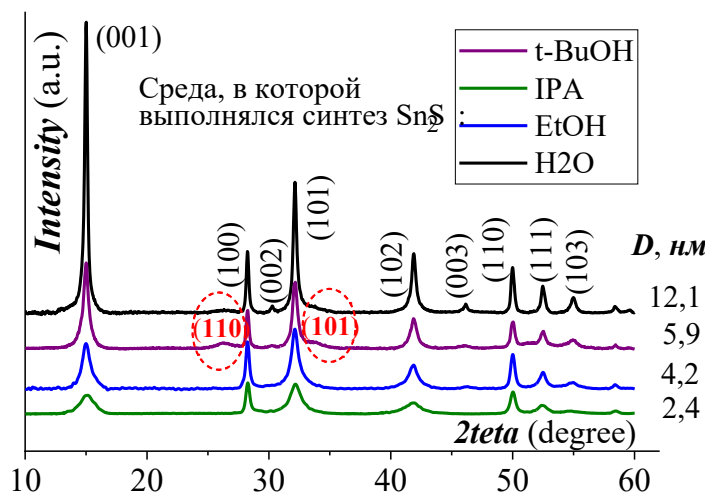
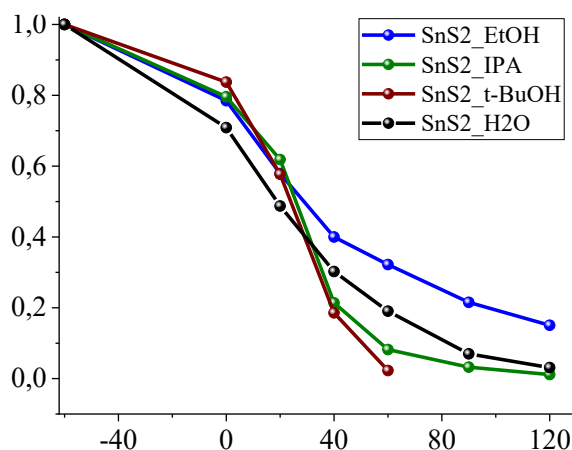


Таблица
Поверхностная концентрация красителя (ммоль/г) после установления адсорбционного равновесия

Донная фаза	краситель		
	МС	RhB	МО
SnS_2 H_2O	0.127	0.043	0.014
SnS_2 IPA	0.150	0.081	0.005
SnS_2 EtOH	0.088	0.034	0.005
SnS_2 t-BuOH	0.094	0.045	0.004

Рис. 1. Дифракционные профили SnS_2 синтезированных в разных средах. В двух случаях отчетливо просматриваются рефлексы примесной фазы SnO_2

Высокая адсорбционная емкость материалов к МС и SnS_2 IPA к RhB не позволяет выполнить каталитические эксперименты в области концентраций, где выполнялся бы закон Ламберта–Бера. При этом красители блокирует поверхность катализатора от растворенного кислорода. Во всех прочих случаях наблюдается высокая степень



деградации загрязнителей при облучении суспензий "видимым светом". Соответствующие растворы ($C_0 = 0,023 \text{ mM}$) практически полностью обесцвечиваются в течение 1-3 часов (Рис.2). Однако в среде, близкой к нейтральной сохраняется незначительное количество Родамина 110 низкомолекулярных продуктов неполного окисления МО.

Рис. 2. Кинетические кривые деградации МО при облучении лампой, имитирующей солнечный спектр.

СЕЛЕКТИВНЫЙ ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ СЕНСОР НА ОСНОВЕ BODIPY ДЛЯ ОБНАРУЖЕНИЯ H₂S В БИОЛОГИЧЕСКИХ И ВОДНЫХ СРЕДАХ.

А.В. Бобров, Е.Е. Молчанов, Е.Н. Иванов, М.М. Клычева

*Ивановский государственный Химико-Технологический Университет, г. Иваново,
Россия*

bobrovalexanderv@gmailcom

Сероводород (H₂S) является важным представителем семейства газообразных сигнальных молекул наряду с оксидом азота (NO) и монооксидом углерода (CO). Несмотря на признанные физиологические роли избыточные уровни H₂S являются высокотоксичными, приводя к митохондриальной дисфункции и гибели клеток. Помимо своего биологического значения, H₂S также является опасным загрязнителем окружающей среды, часто выбрасываемым в атмосферу при нефтепереработке, переработке природного газа, очистке сточных вод и сельскохозяйственной деятельности. Сероводород влияет на физиологические функции сердечно-сосудистой, нервной и иммунной систем, а также различных других органов. Следовательно, разработка надежных методов обнаружения с высокой чувствительностью, селективностью и быстрым откликом остается важной задачей. В тоже время, методы флуоресцентной спектроскопии и микроскопии представляют особый интерес для изучения биологических процессов в живых системах благодаря их высокой селективности, чувствительности, пространственному разрешению и неразрушающему характеру. Среди широкого спектра флуорофоров производные бор-дипиррометена (BODIPY) продемонстрировали особую перспективность благодаря своим превосходным фотофизическим свойствам и легкости модификации их структуры. Однако используемые в настоящее время в продаже красители BODIPY не подходят для медицинского анализа или для обнаружения газообразных веществ в биологических образцах.

Были разработаны и исследованы два производных BODIPY – с пара- и орто-пиридилными заместителями – в качестве флуоресцентных сенсоров для сероводорода. Систематическое спектроскопическое исследование показало, что, в то время как BODIPY 1 не проявляет селективного флуоресцентного отклика, орто-пиридилзамещенный BODIPY 2 демонстрирует сильную и отчетливую селективность по отношению к H₂S в широком диапазоне аминокислот и катионов металлов. Квантово-химический анализ прояснил структурную основу этой селективности: образование короткого межмолекулярного контакта между BODIPY 2 и H₂S (2,13 Å) подавляет процесс переноса электронов за счет перераспределения граничных молекулярных орбиталей и сужения энергетического зазора HOMO-LUMO, что объясняет наблюдаемое тушение флуоресценции. Эксперименты на клетках Vero продемонстрировали эффективное клеточное поглощение BODIPY 2, преимущественное накопление в богатых липидами органеллах и яркую внутриклеточную флуоресценцию при различных длинах волн возбуждения. Особое значение имело быстрое и существенное снижение интенсивности флуоресценции при добавлении сульфидных ионов, что подтверждает применимость сенсора в биологических средах. Линейная корреляция между интенсивностью флуоресценции и концентрацией сульфида дополнительно подтверждает его аналитический потенциал.

Сочетание фотофизических, вычислительных и биологических данных демонстрирует его пригодность для будущих применений в диагностическом зондировании и визуализации газообразных молекул в реальном времени.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 25-23-20244.

**ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА НА ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ
ХАРАКТЕРИСТИКИ НЕЭКРАНИРУЮЩИХ ЗАЩИТНЫХ СИСТЕМ*****Л.В. Котлярова, М.В. Сензюк, Н.Н. Петров****Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия**l_kotlyarova02@bk.ru*

Неэкранирующие защитные системы представляют собой подающие надежды противокоррозионные системы благодаря способности работать совместно с активной защитой и сохранять возможность дистанционной диагностики состояния поверхности металла. Эффективность таких покрытий определяется не только конструкцией защитной системы, но и электрохимическими процессами, протекающими в её сенсорном слое. Одним из ключевых факторов, влияющих на долговечность покрытий, является природа носителей заряда в ионообменном наполнителе. От выбора подвижных форм катионов зависят процессы переноса электрического заряда и активации проводимости, а также устойчивость покрытия к катодному отслаиванию и сохранение защитных свойств при эксплуатации.

Использование различных ионных форм наполнителя по-разному влияет на функциональные характеристики неэкранирующих систем. Например, введенные ионы натрия способствуют увеличению площади катодного отслаивания, тогда как введение катионов двухвалентных металлов, способных образовывать малорастворимые гидроксиды, приводит к ингибированию нарушения адгезии. При использовании ионов Ni^{2+} , обеспечивающих снижение площади катодного отслаивания наблюдается более чем на 95% по сравнению с ненаполненными композициями ингибирование отслоения.

Изменение природы носителей заряда позволяет также регулировать переходные электрические характеристики покрытия, определяющие момент переключения покрытия из высокоомного в низкоомное состояние при нарушении его целостности.

Регуляция положения экстремума проводимости позволяет задавать величину периода сохранения омической защитной составляющей, а также ответной реакции на дефектообразование в сформированном на металле слое.

В практическом плане наша работа направлена на поиск и обоснование наиболее перспективных органо-неорганических гибридных матриц для создания «умных» защитных систем.

1. Н. Н. Петров, А. С. Аловягина, Д. В. Грицун, Ю. Г. Петрова, А. Б. Фурсина, Н. Н. Буков. Влияние противоиона в вводимом диатомитовом ионообменнике на адгезионную долговечность противокоррозионных битумно-неорганических систем // Журнал прикладной химии. 2021. Т. 94. № 2, С. 264-270

2. Петров Н.Н., Сензюк М.В., Фурсина А.Б., Буков Н.Н., Тиханович И.А., Макаров С.Н. Превентивная защита окружающей среды неэкранирующими противокоррозионными покрытиями подземных магистральных газопроводов // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе, № 3(330), 2026, с. 5-12

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ГЕРМАНИИ (IV)
С 1,3-ДИФЕНИЛ-2-[2-ГИДРОКСИ-3- НИТРО-5- СУЛЬФОФЕНИЛАЗО]
ПРОПАН-1,3- ДИОНОМ В ПРИСУТСТВИИ ХЛОРИДА ЦЕТИЛПИРИДИНИЯ**

В.И. Марданова, Х.Д. Нагиев, Ф.М. Чырагов

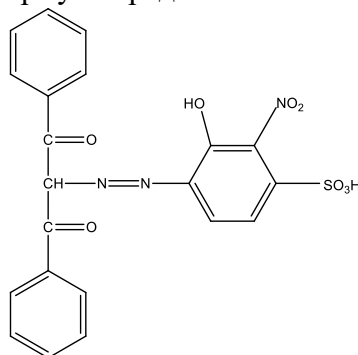
Бакинский государственный университет, химический факультет

ул. 3. Халилова 23, Баку, Az 1148, Азербайджан

vusala.mardanova@mail.ru

Обладающий с физиологической точки зрения такими функциями, как замедление старения, укрепление иммунитета организма и противоопухолевое действие микроэлемента германия, в последние годы все более широко используется во многих областях, таких как медицина, клиническая медицина, продукты здорового питания и т. д.

1,3-дифенил-2-[2-гидрокси-3-нитро-5-сульфофенилазо]пропан-1,3-дион (R) синтезировали по известному методу. Кристаллическая структура 3-[2-гидрокси-3-сульфо-5-нитрофенилазо]-пентадиона-2,4 изучена по методом РСА. Реагент представляет собой красно-оранжевое кристаллическое вещество, которое хорошо растворимо в воде. Структурная формула представлена ниже (см. рисунок 1):



Исследовано взаимодействия германия(IV) с азосоединением на основе бензолил ацетона - 1,3-дифенил-2-[2-гидрокси-3-нитро-5-сульфофенилазо]пропан-1,3-дионом (R) в присутствии катионного поверхностно-активного веществ – хлорида цетилпиридия (ЦПСI).

Таблица

Химико-аналитические характеристики изученных комплексов германия (IV)

Комплекс	pH _{опт}	$\lambda_{\text{макс}}$, нм	$\Delta \lambda$, нм	Соотношение компонентов	$\varepsilon_{\text{макс}} \cdot 10^{-4}$	lg β	Интервал линейности градуировочного графика, мкг/мл
Ge(IV)-R	3,5-4,5	449	39	1:2	2,70 $\pm$ 0,03	9,95 $\pm$ 0,05	0,29-1,75
Ge(IV)-R-ЦПСI	2,5-3,0	459	48	1:2:2	3,51 $\pm$ 0,03	13,86 $\pm$ 0,08	0,18-2,19

Изучено влияние посторонних ионов на результаты определения германия(IV) в виде однородно- и разнoliгандных комплексов с 1,3-дифенил-2-[2-гидрокси-3-нитро-5-сульфофенилазо]пропан-1,3-дион. Установлено, что в присутствии катионных поверхностно-активных веществ значительно увеличивается избирательность реакций. Определению германия(IV) в виде разнoliгандных комплексов Ge(IV)-R-ЦПМАBr не мешают более чем 1000-кратные избытки по массе ионов Cd(II), Zn(II), Mn(II), Co(II), Ni(II) и др..

**КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ СКАНДИЯ (III) С АЗОПРОИЗВОДНЫМИ
ПИКРАМИНОВОЙ КИСЛОТЫ И ПОСЛЕДУЮЩЕЕ
АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЕ ЕГО ОПРЕДЕЛЕНИЕ**

***А.М. Пашаджанов¹, Т.М. Исмаилов², И.И. Алиев, П.А. Фатуллаева, Г.Г. Аббасова,
Ш.М. Байрамов, Н.В. Юсифова, З.А. Мамедова***

*Азербайджанской Республики Министерства науки и образования Институт химии
публично-правовое образование,
Азербайджанский медицинский университет
aydin.pashajanov@gmail.com*

Проведено исследование комплексообразования скандия с азопроизводными пикраминовой кислоты (1-(пикраминазо)-нафтол-2) (H_2R), а также условий экстракционного концентрирования и последующего атомно-абсорбционного определения скандия в сплавах и почвах. Спектрофотометрическим методом изучено комплексообразование скандия(III) с H_2R . Оптимальные значения pH комплексообразования 2,0–3,0. Комплекс скандия образуется сразу после смешивания компонентов и устойчив более 2-х суток. Рассчитаны спектрофотометрические характеристики комплекса, определен его состав различными методами. Комплексообразование сопровождается bathochromным 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 два протона. Данные ИК-спектров комплекса свидетельствуют об образовании связи Sc с реагентом через атом кислорода Sc-OAr. 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 скандия уменьшается при использовании галогенсодержащих растворителей. Бутанол-1 оказался наиболее пригодным для атомно-абсорбционного анализа. Он не изменяет режим горения пламени и не создает фона в области аналитической линии скандия. Бутанол-1 поддерживает стабильное горение пламени, что дает возможность определить скандий при непосредственном распылении экстракта в пламя. Следует отметить, что при непосредственном распылении органической фазы в пламя, чувствительность определения скандия увеличивается. Экстрагируемость комплекса оценивали коэффициентом распределения и степенью экстракции. Содержание скандия в органической фазе находили по разности. Степень однократного извлечения комплекса скандия бутанолом-1 равна 96-98 %.

Изучено влияние сопутствующих ионов на экстракционно-атомно-абсорбционное определение скандия с H_2R . Градуировочный график линеен при концентрации скандия 1-10 мкг/мл. На основе полученных данных разработана методика экстракционно-атомно-абсорбционного определения скандия в сплавах и почвах. Правильность методики проверена на Государственных стандартных образцах почвы СП-1, СП-3. (СП-1 по паспорту 0,0012 %, найдено $0,0012 \pm 0,0001$ %; СП-2 по паспорту 0,0014 %, найдено $0,0014 \pm 0,0001$ %).

**ЭКСПРЕСС-ОЦЕНКА КОРРОЗИОННОЙ АГРЕССИВНОСТИ ПОПУТНЫХ
ФЛЮИДОВ ПРИ НЕФТЕГАЗОДОБЫЧЕ*****М.В. Сензюк, Л.В. Котлярова, Н.Н. Петров****Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия
senzyuk3max@mail.ru*

Современные подходы к оценке коррозионной опасности попутных флюидов преимущественно основаны на проведении длительного мониторинга. При этом оперативная оценка реальной агрессивности среды по отношению к конструкционным сталям в промысловых условиях остаётся сложной задачей, поскольку коррозионное поведение определяется совокупным влиянием состава электролита, растворённых газов и окислительно-восстановительных процессов.

Предлагаемый способ экспресс-оценки коррозионной агрессивности попутных флюидов основан на использовании окислительно-восстановительного потенциала в качестве интегрального показателя, отражающего совокупное влияние состава флюида на скорость коррозии конструкционных сталей. На первом этапе определяют содержание растворённых сульфидов, затем измеряют окислительно-восстановительный потенциал, характеризующий влияние физико-химических параметров среды на её коррозионную агрессивность.

Выявлена устойчивая взаимосвязь между окислительно-восстановительным потенциалом и скоростью коррозии сталей в попутных флюидах. Полученные результаты позволяют рассматривать окислительно-восстановительный потенциал как интегральный критерий оценки коррозионной агрессивности среды. Для флюидов, содержащих сероводород, определяющим фактором является его присутствие, обуславливающее высокую коррозионную активность независимо от значения окислительно-восстановительного потенциала.

Разработанный алгоритм предусматривает возможность как инструментального измерения окислительно-восстановительного потенциала, так и его визуальной оценки с использованием редокс-индикатора. Реализация данного подхода обеспечивает быстрое определение коррозионной агрессивности попутных флюидов непосредственно в промысловых условиях, повышает оперативность оценки состояния среды и обоснованность выбора мер противокоррозионной защиты нефтегазопромыслового оборудования.

1. Лазуткин, Е. А. Исследование влияния природной пластовой воды на коррозию стальных труб, применяемых при строительстве и эксплуатации нефтедобывающих скважин (на примере Юрубчено-Тохомского месторождения) / Е. А. Лазуткин // Молодой ученый. 2017. № 16 (150). С. 184–187.

2. Коррозия и защита магистральных трубопроводов и резервуаров : учебное пособие для вузов нефтегазового профиля. Москва : Издательский центр РГУ нефти и газа имени И. М. Губкина, 2013. 250 с. ISBN 978-5-91961-104-2.

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАТЕЛЯ НА СВОЙСТВА НАНОРАЗМЕРНОГО ZnO И ЕГО БИОАКТИВНОСТЬ

В.Ю. Бузько¹, С. Дансоко², Р.П. Якупов¹, И.В. Сухно²

¹*Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия*

²*Кубанский государственный аграрный университет, Краснодар, Россия*

Buzkonmr@mail.ru

Наноразмерный оксид цинка в последние годы рассматривается в качестве перспективного агропрепарата с выраженной фунгицидной и пестицидной активностью. Тем не менее, в научной литературе нет понимания как применяемые при синтезе наноматериалов ZnO гелеобразующие комплексообразователи влияют его практические агрохимические и биохимические свойства.

Нами были изучены особенности различных золь-гель синтезов нанопорошков оксид цинка с точки зрения влияния на их агрономические свойства. Синтезы оксидных наноматериалов осуществляли золь-гель методом с использованием нитратов металлов и распространенных органических комплексообразователей (аминоуксусной, уксусной и лимонной кислот) в сравнении с коммерческим препаратом наноразмерного ZnO, полученным гидротермальным методом с полиэтиленгликолем.

Было установлено, что при использовании лимонной кислоты образуется низкопористый нанопорошок ZnO со средним размером зерен от 35 до 65 нм в. Аминоуксусная кислота приводит к получению ксерогеля ультравысокопористого нанопорошка ZnO с дефицитным содержанием кислорода со средним размером зерен от 15 до 35 нм. Уксусная в качестве комплексообразователя дает сильно структурированные гели при термолизе образуются низкопористый нанопорошок ZnO со средним размером зерен от 45 до 70 нм.

Таблица 1

Влияние комплексообразователя на свойства нанопорошка ZnO

комплексообразователь	диспергируемость в воде	биоактивность
Лимонная кислота	++	++
Аминоуксусная кислота	+++	+++
Уксусная кислота	+	+
Полиэтиленгликоль	++	—

Практические эксперименты показывают, что нанопорошки оксида цинка, полученные при использовании лимонной и уксусной кислот, обладают плохой диспергируемостью в воде и малопригодны в качестве стимуляторов роста. Коммерческий нанопорошок оксида цинка производства КНР, приготовленный гидротермальным методом, показал ретардантное действие на рост томатов и овощного гороха.

Эксперименты по влиянию приготовленных нанопорошков ZnO на рост томатов и овощного гороха показали, что аминоксусная кислота из рассмотренных органических комплексообразователей при золь-гель синтезе является наиболее подходящей в качестве гелеобразующего комплексообразователя для получения нанопорошковых форм оксида цинка с выраженными биоактивными свойствами и хорошей диспергируемостью в воде.

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАТЕЛЯ НА СВОЙСТВА НАНОРАЗМЕРНЫХ ОКСИДНЫХ АГРОПРЕПАРАТОВ СИНТЕЗИРОВАННЫХ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДАМИ

В.Ю. Бузько¹, С. Дансоко², Р.П. Якунов¹, И.В. Сухно²

¹Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия

²Кубанский государственный аграрный университет, Краснодар, Россия

Buzkonmr@mail.ru

Наноразмерные оксидные материалы с различных физико-химическими функциональными свойствами обладают значительными перспективами применения в качестве агропрепаратов (фунгициды, пестициды, микроэлементные удобрения). Тем не менее, в научной литературе нет основополагающих указаний о влиянии структуры гелеобразующего комплексообразователя на важные практические агрохимические (дисперсионные, фотокаталитические и поверхностные зарядовые характеристики) и биохимические свойства получаемых пирокхимическими золь-гель методами наноразмерных оксидных материалов.

Нами были изучены особенности пирокхимического золь-гель синтеза нанопорошков комплексных оксидов магний-цинк-марганцевого и железо-магний-марганцевого семейств. Синтезы оксидных наноматериалов осуществляли золь-гель методом с использованием нитратов металлов и распространенных органических комплексообразователей (аминоуксусной и лимонной кислот, полиэтиленгликоля). Было установлено, что при использовании лимонной кислоты образуются структурированные высокоплотные металлокомплексные гели, которые разлагаются выше 420-430⁰С без наблюдаемого экзотермического эффекта, что способствует образованию низкопористых нанопорошков комплексных оксидов со средним размером зерен от 40 до 60 нм в зависимости от соотношения металл/лимонная кислота. Аминоуксусная кислота приводит к сильному снижению температуры термолитиза металлокомплексного глицинатного геля до 175-185⁰С протекающего со значительным экзотермическим эффектом, что позволяет получать образцы порошков ультравысокопористых комплексных оксидов со средним размером зерен от 18 до 35 нм. Полиэтиленгликоль в качестве комплексообразователя дает ультравязкие структурированные гели при термолитизе которых выше 380-400⁰С образуются низкопористые комплексные оксиды со средним размером зерен от 42 до 70 нм.

Таблица 1

Влияние комплексообразователя на свойства комплексных нанооксидов

комплексообразователь	дисперсность	фотоактивность	биоактивность
Лимонная кислота	++	++	++
Аминоуксусная кислота	+++	++	+++
Полиэтиленгликоль	+	+	+

Практические эксперименты показывают, что нанопорошки комплексных оксидов, полученных при использовании полиэтиленгликоля, обладают плохой диспергируемостью в воде и малопригодны в качестве стимуляторов роста.

Эксперименты по влиянию комплексных нанооксидов на рост томатов показали, что аминоксусная кислота из рассмотренных органических комплексообразователей является наиболее подходящей в качестве гелеобразующего комплексообразователя для получения нанопорошковых форм комплексных оксидов агропрепаратов с выраженными биоактивными свойствами.

АЛФАВИТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Abasguliyeve U.B.	112, 130	Алиев И.И.	155
Abilova U.M.	149	Андрейченко Е.О.	41
Akhmedova U.R.	150	Ардашева Л.П.	82
Aliyeva M.Z.	124	Артёмьев А.В.	67, 121
Amrahov A.E.	148	Ахмадгалеев К.Д.	69, 81
Asgarova Z.G.	130	Бабешкин К.А.	9, 14
Azimova Dilafruz Akmal kizi	144	Байрамов Ш.М.	155
Buzanov G.A.	135	Балашова Т.В.	68
Chiraqov F.M.	149	Батуева Е.Е.	17
Dadashova S.D.	123	Беликов Ю.А.	44, 49
Daminova Sh.Sh.	137	Берёзин А.С.	75
Davydova G.A.	135	Беспалов Д.В.	97
Əlirzayev A.T.	123	Бикяшев Э.А.	140, 151
Fatullayeva P.A.	123	Бичан Н.Г.	52
Fayzullaeva F.F.	137	Бобров А.В.	152
González L.T.	39	Боженкова С.С.	107
Huseynova A.V.	149	Борисов А.Н.	82
İbrahimov H.I.	112	Бородкин С.А.	100
Javadzade T.A.	148	Бочкарев М.Н.	68
Kabernik N.S.	135	Брага Е.В.	66, 70, 79, 83
Kharisov B.I.	39	Бредюк О.А.	45
Khrustalev V.N.	123	Брень В.А.	56, 57
Kubasov A.S.	135	Бреславская Н.Н.	9
Lazarenko V.A.	135	Бровко А.О.	106
Medjidov A.A.	123	Бугров Д.А.	82
Mendez Y.P.	39	Бузько В.Ю.	157, 158
Mostovaya A.S.	135	Буквецкий Б.В.	91
Novruzova N.A.	112	Буков Н.Н.	95, 120, 127
Nuraliyeva G.A.	124	Буланов А.О.	134
Pasadjanov A.M.	123	Бурлов А.С.	79, 83
Qutlimurotova N.X.	150	Бухаров М.С.	122
Rukk N.S.	135	Быкова А.С.	33
Rustamov R.V.	148	Варельджан А.Э.	120
Ruzieva B.Yu.	137	Васильев П.Н.	9
Sánchez E.M.	39	Васильченко Д.Б.	46
Shirinov E.G.	128	Ведерников А.И.	24
Talybov G.M.	112	Вердизаде Н.А.	59
Xolmurodova G.	124	Виноградова К.А.	75, 119
Zalov A.Z.	112, 128, 130	Власенко В.Г.	79, 83
Zorrilla-Siller J.	39	Войнович Д.Д.	136
Аббасова Г.Г.	155	Войт Е.И.	54
Абрамова А.Е.	147	Вологжанина А.В.	86
Абрамова Е.О.	117	Волынкин В.А.	31, 38, 40, 126
Александрова Н.А.	24	Воронов В.К.	10
Алексеев В.Г.	125	Габдракипов Д.А.	36

Гавриков А.В.	9, 14	Иванов Е.Н.	152
Гаврилов В.К.	110	Ильичев В.А.	68
Гаврилов К.Н.	141	Ильюша А.В.	88, 93
Гаджиева С.Р.	61	Илюхин А.Б.	9, 14, 114
Газиева А.С.	111	Исмаилов Т.М.	155
Галкина А.С.	9	Исупов Н.Ю.	47, 50
Гамов Г. А.	22	Казанцева И.С.	50
Герасимова Т.П.	69	Казачкова В.И.	15, 138
Гиниятуллина Ю.Р.	108	Каймакан Э.Б.	102
Гладун Е.А.	118	Калинин А.И.	92
Глебов Е.М.	46	Калиновская И.В.	131
Голованова О.А.	97, 99	Карасик А.А.	69, 81
Голубева Ю.А.	121	Каткова М.А.	25
Гончарова С.Ф.	44	Киндоп В.Е.	41
Гончарук В.К.	89	Клычева М.М.	152
Грачёва Е.В.	72, 73, 74, 80, 117	Клюшова Е.С.	44
Грингольц М.В.	71	Клюшова Л.С.	121
Гусев А.Н.	66, 70, 79, 83	Клячко Н.Л.	118
Гущин А.Л.	119	Ковальчукова О.В.	107
Давыдова М.П.	67	Козырев Н.А.	118
Дакамин Д.Х.	64, 87	Колесников И.Е.	69
Дансоко С.	157, 158	Колоколов Д.И.	8
Дахно П.Г.	90, 147	Колыбалов Д.С.	75
Даянова И.Р.	69	Корнеева Е.В.	11
Демаков П.А.	28, 76	Коробейников Н.А.	51
Демидов О.П.	79	Коротеев П.С.	114
Диденко Н.А.	20, 54	Короченцев В.В.	62, 64
Домченков А.Д.	100, 101, 102, 134	Коршунова Е.В.	83
Доценко В.В.	147	Костин Г.А.	43, 106
Драчева Е.Д.	80	Костюк Н.Н.	55
Дубоносов А.Д.	56, 57	Котлярова Л.В.	153, 156
Дударева О.В.	10	Кошкиенко Ю.В.	79, 83
Дудко Е.Р.	30, 71	Кривунова А.С.	41
Егоров Н.Б.	44	Кропачева Т.Н.	142
Ежелев С.А.	84	Кузнецов Н.Т.	18
Ейхлер А.В.	99	Кузнецова А.А.	44
Емельянова М.С.	85, 93	Кузнецова С.Л.	90
Ефимов М.П.	127	Куйдина С.А.	49
Ефимов Н.Н.	9, 14, 18	Кулиев К.А.	59, 60
Журавлев К.П.	86, 94	Курамшин Б.К.	98
Задорожная А.Н.	131	Куранова Н.Н.	35, 118
Замниус Е.А.	66	Куратьева Н.В.	106
Захаров К.С.	66, 70	Курбангалиева А.Р.	35
Зеленов В.И.	41	Курявый В.Г.	115
Зернов Я.Г.	64, 87	Кушнир Р.А.	16, 118
Зиминов А.В.	37, 58	Лазарев Н.М.	132
Змеева С.Ю.	56	Левицкая И.А.	101
Зубенко А.А.	79	Левкова Т.Ю.	100, 102
Иванникова Е.В.	102	Ле-Дейген И.М.	118

Лидер Е.В.	121	Падерина А.В.	73, 80, 117
Линерт В.	79, 83	Панасина Т.В.	108
Лобова Н.А.	24	Пашаджанов А.М.	155
Ложкин А.С.	142	Пашевская Н.В.	120, 127
Ломова Н.В.	47, 50	Перваков К.А.	64
Ломова Т.Н.	52	Первухина Н.В.	75
Лугинин М.Е.	72	Пестова О.Н.	48
Луканьков А.И.	141	Петров Б.И.	132
Любченко С.Н.	15, 138	Петров Н.Н.	153, 156
Макогон У.А.	26	Петросянц С.П.	9, 14
Максимчук Н.В.	143	Петроченкова Н.В.	91
Малахова Ю.А.	46	Писарев С.М.	64, 87
Малинина Е.А.	18	Подшибякин В.А.	57
Мамедова З.А.	155	Поздняков И.П.	46, 49
Маммадова Ч.А.	61	Поленников В.А.	30
Мамонова М.В.	99	Полякова С.К.	68
Марданова В.И.	154	Полянская А.А.	79
Мариковская С.М.	143	Полянская Н.А.	107
Масленникова И.Г.	89	Попов Л.Д.	100, 131
Мелихо М.В.	104	Потапов А.С. 23, 26, 27, 29, 32, 33, 71, 84	
Мельников А.А.	46	Приймак О.В.	126
Мещерякова В.А.	46	Проценко А.Н.	63
Миличко В.А.	23	Прудников П.В.	99
Миронов В.А.	98	Раббаниева Э.С.	35
Мирочник А.Г.	85, 88, 89, 91, 93, 131	Разов Е.Н.	132
Михейкин А.С.	140	Рахманова М.И.	119
Михейлис А.В.	52	Родина Т.А.	19
Мнацаканян Р.З.	101	Руденко С.В.	120
Молчанов Е.Е.	152	Рудь Е.С.	116
Мостовая А.С.	18	Рыбалкин В.П.	56
Муллоярова В.В.	16	Рычкова И.А.	81
Мухин К.А.	48	Рябцева Р.Н.	37
Нагиев Х.Д.	154	Рядун А.А.	77, 78
Назаренко М.А.	90, 147	Савиных П.Е.	121
Назаренко С.А.	63	Савостина Л.И.	17
Наумов Д.Ю.	75	Савченко В.Д.	86, 94
Нафиков М.Д.	75, 119	Салищева О.В.	34
Некрасов В.Д.	134	Сарнит Е.А.	136
Немтинов В.И.	62, 64	Свистунова И.В.	85, 88, 93
Нестерова А.И.	27	Сейдахметова Р.Б.	36
Никифорова С.Е.	18	<u>Семёнов В.В.</u>	132
Новиков М.В.	44	Семионова В.В.	46
Новожинов В.А.	92	Сензюк М.В.	153, 156
Овченкова Е.Н.	52	Серов Н.Ю.	122
Овчинникова А.А.	28	Сизова А.А.	80
Осипов А.В.	29	Симонова В.М.	48
Офлиди А.И.	90, 147	Слободюк А.Б.	20
Павлов Д.И.	26, 33, 84	Смагин В.П.	92
Павлова В.В.	32, 84	Сманова З.А.	111

Сманова З.А.	146	Художитков А.Э.	8
Смирнова К.С.	121	Цай И.Е.	49
Снетков Д.А.	74	Царюк В.И.	86, 94
Соколов С.А.	125	Центалович Ю.П.	44, 52
Спиваков А.А.	151	Цыганов А.Р.	55
Спиридонова Ю.С.	119	Цыганок Е.П.	38, 40
Стариков А.Г.	13	Чальцев Б.В.	79, 83
Старикова А.А.	103	Чаусов Ф.Ф.	47, 50
Столярова Е.Д.	12	Чегерев М.Г.	13
Стрельник И.Д.	81	Черкасова Т.Г.	108
Сухно И.В.	157, 158	Чернушкин М.И.	110
Сухова Е.И.	109	Черняева Е.О.	15, 138
Сыроковашин М.М.	75	Честных Ф.В.	110
Тайгина М.Д.	75	Четверикова В.А.	101
Тарасова Ю.В.	34	Чижик В.И.	7
Тикиджи М.В.	104	Чугунов Д.	77
Ткаченко И.А.	115	Чучелкин И.В.	109
Толстой П.М.	16	Чырагов Ф.М.	154
Третьякова Г.О.	85, 88, 93	Шабалина В.Е.	95
Туполова Ю.П.	100, 101, 104, 134	Шакирова О.Г.	63
Туранов А.Н.	17	Шаповалов С.С.	114
Турсунов И.У.	107	Шаповалов Ю.А.	36
Тютерева Ю.Е.	52	Шевчук Е.	78
Уголкова Е.А.	9, 18	Шепеленко Е.Н.	57
Улановская М.А.	118	Шеховцов Н.А.	77, 78
Улантиков А.А.	77, 78	Ширяев А.С.	109
Уразаева К.В.	122	Ширяева А.А.	79
Усачева Т.Р.	35, 118	Шлык Д.Х.	115
Ушаков Д.А.	76	Шмаков И.А.	92
Фатуллаева П.А.	155	Шмелев А.Г.	81
Федин В.П.	23, 27	Шрамков Е.А.	62
Федоренко Е.В.	85, 88, 93	Штырлин В.Г.	98, 122
Федоров Д.А.	116	Шукуруллаева И.Ф.	146
Феофанова М.А.	125	Шурыгин А.В.	62, 64, 87
Филимонов Е.С.	31	Щербаков И.Н.	15, 100, 101, 102, 104, 134, 138
Фирсин И.Д.	141	Юй С.	23
Форсова К.А.	37, 58	Юкляева Д.А.	32
Фунтикова Е.А.	10	Юсифова Н.В.	155
Хагур Т.Р.	147	Яковлев И.А.	53, 106
Халыков Р.А.	116	Якупов Р.П.	157, 158
Харламова Т.В.	36	Якуш Е.А.	8
Холдеева О.А.	143		
Хотянович Д.В.	37, 58		